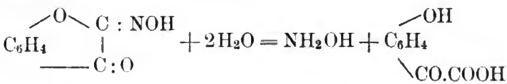
Abwandlungen des l-Nitrocumar... und des 1-Nitro-2-bro...

Josef Halberkann

Referenten: Professor Dr. Michaelis
und Professor Dr. Stoermer.

Dem Andenken meines Vaters,
meiner Mutter in Liebe.

Stoermer und Kahlert [B 35. 1640] hatten festgestellt, dass durch Behandeln von Nitrocumaron mit einer alkoholischen Alkalilösung das isomere Oximidocumaranon entsteht. Letzteres wird durch heisse conc. Salzsäure hydrolytisch in Hydroxylamin und o. Oxybenzoylameisensäure von Schmp. 39.5° gespalten.



Vorher hatten Baeyer und Fritsch [B 17. 973] durch Zersetzung der aus Isatin erhaltenen o. Diazophenylglyoxylsäure die gleiche Säure mit dem Schmp. 43°—44° hergestellt, mit dem Bemerken, dass die Säure nicht frei von Salicylsäure sei, und hatten ihr die Hydratformel beigelegt.

$$C_6H_4\begin{cases} OH \\ C(OH)_2\,COOH \end{cases}$$

Nachher gab Fritsch [Diss. München 1888] den Schmp. 36°—41° an und bestätigte durch Analyse die Hydratformel.

Auf obige Veröffentlichung Stoermer und Kahlert's erwiderte Fritsch [B 35. 4346], dass er seine Säure in wasserhaltigem Äther gelöst habe. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterblieb ein Öl, aus dem sich prismatische Tafeln oder langgestreckte flache Prismen abschieden. Die Krystalle wurden von der Lauge

getrennt, abgepresst, zerrieben, nochmals zwischen Papier gepresst und nach einigen Stunden analysiert. Im Vakuum wurde die Säure, die bei 41°—42° schmolz, vor der Analyse nicht getrocknet.

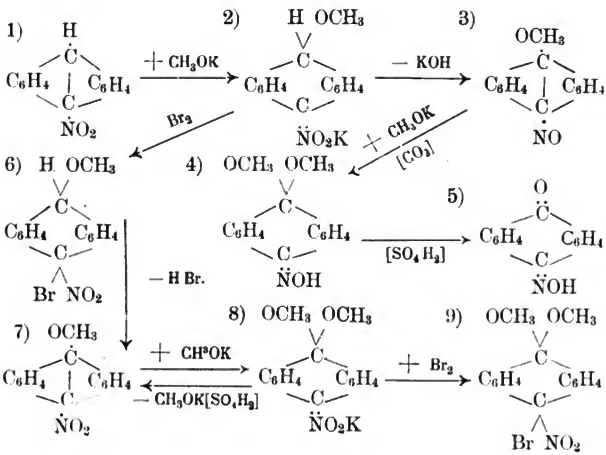
Nach unsern Beobachtungen ist das Trocknen im Exsiccator aber nötig, da die Säure hygroskopisch ist. Deshalb wurden, wie später gezeigt wird, bei einer Substanz, die — nach längerem Verweilen über Chlorcalcium — in einer Stöpselflasche ungefähr acht bis zehn Tage an der Luft gestanden hatte, bei zwei Analysen zu hohe Werte für Wasserstoff, zu niedrige für Kohlenstoff gefunden, Werte, die näher an der Hydratformel als an der Ketonformel lagen. Durch Analysen exsiccatortrockner Säure wurde dann auch der Befund von Stoermer und Kahlert bestätigt. In die Litteratur [Richter-Anschütz] ist die Säure als o. Oxyphenylglyoxylsäure Schmp. 43° eingegangen. Die oben angeführten Schmelzpunkte lassen einen grossen Spielraum und bewegen sich zwischen 36° und 44°. Die von mir analysierte Substanz zeigte wechselnde Schmelzpunkte zwischen 36°—39°, wobei jedoch die Beobachtung gemacht wurde, dass diese Schmelzpunkte, durch Hygroskopicität bedingt, gedrückt waren. Mit der gleichen Substanz angestellte Versuche, die unter grösster Vorsicht bewerkstelligt wurden, ergaben den Schmp. 56°—57°.

Das genannte Isonitrosocumaranon in eine stereoisomeres umzulagern war nicht möglich.

Kurze Zeit nach der Veröffentlichung von Stoermer und Kahlert machte Meisenheimer [A. 323. 205] eine

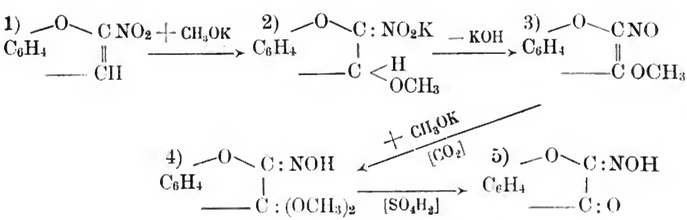
analoge Umlagerung des Nitroanthracen in Anthrachinonoxim bekannt. Vorher hatte Friedländer [B. 28. 1535] die gleiche Umlagerung der 1-3-8-Nitronaphtalindisulfosäure beobachtet, welche durch Kochen mit starker Natronlauge in 1-4-Nitrosonaphtol 3-8-disulfosäure überging. Friedländer's Ansicht über den Reaktionsverlauf war, dass diese scheinbare Wanderung eines Sauerstoffatoms auf eine intramolekulare Oxydation durch die Nitrogruppe zurückzuführen sei. Meisenheimer zeigte jedoch, dass diese scheinbare Oxydation sich nicht so einfach gestalte, sondern mehrere Phasen durchlaufe.

Aus folgendem Schema gelang es ihm, im Verlauf der Umlagerung von Nitroanthracen zum Anthra-



chinonoxim, die Zwischenglieder Methylsalpetersäureanthracenkalium (2) und Anthrachinonoximdimethylacetal (4) zu isolieren, dagegen erhielt er nicht das Nitrosomethoxyanthracen (3). Nach Meisenheimer ändert dies nichts an der Gültigkeit seiner Auffassung, da — das durch Einwirkung von unterbromigsaurem Kalium auf Methylsalpetersäureanthracenkalium (2) entstandene Brommethylsalpetersäureanthracen (6) durch heisses alkoholisches Kali Bromwasserstoff abspaltet unter Bildung von Nitromethoxyanthracen (7), das sofort Kaliummethylat anlagert zu Isonitroanthrondimethylacetal (8), dessen Existenz durch das daraus entstehende Bromnitroanthrondimethylacetal (4) bewiesen wurde — da es ebensowenig gelang das Nitromethoxyanthracen als Zwischenprodukt zu erkennen, während es durch eine rückläufige Reaktion, durch Zusatz von Schwefelsäure zur Isonitroanthrondimethylacetalkalium-Lösung, zu fassen war.

Es wurde nun versucht, die Bindestücke zwischen Nitrocumaron und Oximidocumaranon darzustellen, und hätten folgende Glieder entstehen müssen, die von Meisenheimer [A. 323. 217] schon vermutet wurden.



Es gelang mir ebensowenig wie Meisenheimer die Nitrosoverbindung, das Nitrosomethoxycumaron (3) zu gewinnen. Ebenfalls konnte das erste Additionsprodukt, das Nitromethoxycumaran (2), nicht erhalten werden. Von dem Analogon sagt Meisenheimer, dass dessen Aufklärung grosse Schwierigkeiten bereitet habe, und dass das Kaliumsalz, welches isoliert wurde, ungemein unbeständig in wässriger Lösung bald in Nitroanthracen und Alkohol zerfällt.

Auch erhielt Meisenheimer später [B. 36. 4164], als er 2-Nitronaphtalin in alkoholisch-alkalischer Lösung umlagerte, ausser der Nitrosoverbindung dieses Bindestück nicht, sondern nur die Endprodukte das β-Naphtochinon-2-oximacetal resp. das β-Naphtochinon -2-oxim.

Dargestellt wurde sowohl das Methylacetal als auch das Äthylacetal des Oximidocumaranons. Jenes ist krystallinisch, dieses ein dickes, braunes Öl. Die Acetalgruppe wird durch wenig Mineralsäure, schon durch die säurehaltige Luft im Laboratorium verseift unter Bildung des Oximidocumaranons.

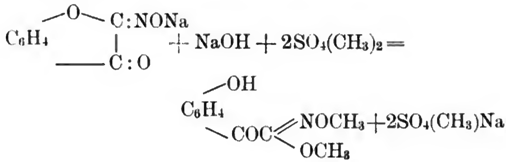
An der Nichtfassbarkeit des Nitromethoxycumarans scheiterte auf diesem Wege die Herstellung der analogen Verbindungen, die über das Brommethylsalpetersäureanthracen weg erhalten wurden.

Sowohl von dem Oximidocumaranondimethylacetal als auch von dem Diäthylacetal wurden mittels Dimethylsulfat und Diäthylsulfat die Äther hergestellt. Alle vier Verbindungen sind flüssig und

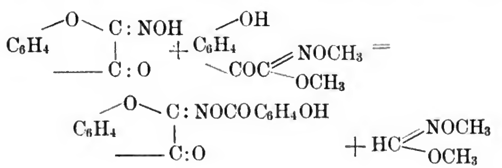
höchst unbeständig. Durch Abspaltung der Acetalgruppe entstehen die Äther des Oximidocumaranons.

Dieselben mussten sich auch durch Alkylieren des Oximketons bereiten lassen, und wurde der Methyläther mit Dimethylsulfat erhalten. Je nach den Versuchsbedingungen entstanden verschiedene Körper 1.) Oximidocumaranonmethyläther, 2.) Oximidocumaranonsalicylsäureester, 3.) Salicylsäuremethylester in wechselnden Mengen, meist nebeneinander.

Zur Bildung des seiner Constitution nach lange rätselhaft gebliebenen Oximsalicylsäureesters muss intermediär eine dimethylierte Hydroxamsäure angenommen werden.



Diese addiert sich an ein zweites Molekül Oximidocumaranon unter Abspaltung von Formhydroxamsäuredimethyläther, wobei letzterer in Ameisensäure-



methylester und α-Methylhydroxylamin zerfällt. Letzteres konnte nachgewiesen werden.

Eine Spaltung des Oximidocumaranonsalicylsäureesters in die beiden Stücke Salicylsäure und Oximidocumaranon war nicht zu bewerkstelligen, doch konnte die Bildung des Natriumsalzes von diesem aus der bald verschwindenden Rotfärbung der Lösung entnommen werden.

Für die Constitution beweiskräftig wäre der Aufbau gewesen aus dem Oximnatrium und Salicylsäurechlorid, — wenn letzteres bekannt wäre. Es musste deshalb der Umweg über Methylsalicylsäurechlorid gewählt werden. Da aber an eine Entalkylierung der erhaltenen Verbindung wegen der Empfindlichkeit des Ringes nicht zu denken war, war es nötig den Oximidocumaranonsalicylsäureester zu methylieren. Letzteres war aber leider nicht zu erreichen.

Der Beweis für die Richtigkeit der Formulierung wurde erbracht durch mehrere Molekulargewichtsbestimmungen und sowohl durch Wägung als auch Titration der in alkalischer Lösung quantitativ entstehenden Salicylsäure.

$$C_6H_4\begin{array}{l}\diagup O - C:NOCOC_6H_4OH \\ \qquad\quad | \\ \diagdown\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\, CO\end{array} + 2H_2O = 2\,C_6H_4\begin{array}{l}\diagup OH \\ \diagdown COOH\end{array} + HC\begin{array}{l}\diagup\!\!\diagup NOH \\ \diagdown OH\end{array}$$

Stoermer u. Hugo [Diss. Rostock 1906] hatten durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Oximidocumaranon in alkalischer Lösung das Dioxim dargestellt, dessen Schmp. 199° nach jedesmaligem Umkristallisieren aus Wasser um mehrere Grade steigt.

Ich habe das Dioxim, aus abs. Äther krystallisiert, mit dem constanten Schmp. 205° erhalten.

Die fruchtlosen Versuche zu einem stereoisomeren zu gelangen, wurden wieder aufgenommen, doch führte keiner zum Ziele.

Vom Phenanthrenchinondioxim gelang es Auwers und V. Meyer [B. 22, 1991] ebensowenig Isomere herzustellen. Auch sind Isomere vom p. Naphtochinondioxim [Goldschmidt und Schmidt B 17. 2066; Kehrmann u. Messinger B 23. 2816, Harden A 255. 154], vom o. Chinondioxim [Zinke, J. pr. Ch. [2] 53. 343] und vom n-Acetyl-ψ-isatindioxim [Schunk und Marchlewski B. 29, 203] nicht bekannt geworden.

Stoermer und Hugo hatten ebenfalls versucht das Cumarandioxim in Furazan überzuführen durch Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 200°, auf welche Weise Auwers und V. Meyer [B. 21. 810] das Diphenylfurazan erhielten.

Weitere Versuche wurden angestellt durch Stehenlassen der Dibenzoyl-Verbindung mit Sodalösung. So hatte Russanow [B. 24. 3503] Phenylfurazan aus dem Diacetat des Phenylglyoxim erhalten.

Diacetyldioxim bildete nach L. Wolff [B. 28. 70] beim Erhitzen mit Ammoniakflüssigkeit im Rohr Dimethylfurazan. Unter gleichen Bedingungen wurde das Cumarandioxim zerrissen; es entstand Salicylsäureamid.

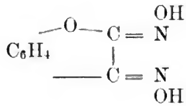
Durch Erhitzen mit Alkohol im Rohr führten Zinke und Schwarz [A. 307. 28] das Chinondioxim, Auwers und Meyer [B. 22. 1991] das Phenanthren-

chinondioxim und dieselben [B. 21. 811] das Benzildioximdiacetat in die entsprechenden Furazane über.

Goldschmidt und Schmid [B. 17. 2067] gelangten durch Einwirkung von Acetylchlorid in der Kälte auf Naphtochinondioxim zu Furazan.

Das Furazan des Cumarandioxim war nicht zu erhalten.

Hugo hatte deshalb dem Dioxim die beständigste Raumformel zuerteilt. Im Einklang steht dies mit der schwierigen Bildung des Superoxydes, welches



mittels Oxydation nur in minimaler Ausbeute zu bekommen war.

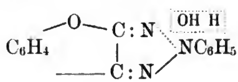
Superoxyde von Dioximen sind auf verschiedenen Wegen bereitet worden. Scholl [B. 23. 3498] erreichte dies durch Einwirkung von Stickstofftetroxyd in ätherischer Lösung auf Dimethylglyoxim und Phenylglyoxim, Ponzio [Atti della R. Accad. delle scienze di Torino 41; Centralblatt 1906. I. 1700 II. 951] durch Oxydation des β-Benzildioxim in alkalischer Lösung mit unterchloriger Säure; Koreff [B. 19. 183] oxydierte β-Naphtochinondioxim und β-Benzildioxim, Auwers [B. 21. 804] α-Benzildioxim und Scholl [B. 23. 3498] Methyläthylglyoxim zu den Superoxyden mittels Ferricyankalium in alkalischer Lösung.

Die Oxdyation des Cumarandioxim mit Stickstofftetroxyd erwies sich als nicht anwendbar, da das Resultat ein nicht zu reinigendes, schmieriges Produkt war. Mittels unterchlorigsaurem Natrium war die Ausbeute so gering, dass nur ein ungenauer Schmelzpunkt genommen werden konnte. Das Oxydationsmittel war in molekularer Menge angewandt. Bei einem Überschuss, wie es Ponzio benutzte, wurde der Furanring gesprengt. Mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung wurde eine Ausbeute von 1,5 % erreicht.

Als später die Versuche wieder aufgenommen wurden, aus dem Dioxim Wasser abzuspalten, zeigte es sich, dass beim Kochen mit Phosphorpentachlorid in Chloroform statt des erwarteten Furazans das Superoxyd entstanden war. Phosphorpentachlorid hatte also unter Zerfall in Phosphortrichlorid und Chlor oxydierend gewirkt. Die Ausbeute betrug 10 %. Eine Mischprobe mit dem mittels Ferricyankalium erhaltenen Produkt zeigte gleichen Schmelzpunkt.

Stoermer und Kahlert [B. 35. 1645] hatten zur Charakteristik des Oximidocumaranons dessen Phenylhydrazon dargestellt.

Denkt man sich in dieser Formel ein Mol.



Wasser herausgenommen, so resultiert ein Osotriazol, zu dem verschiedene Wege eingeschlagen werden konnten.

v. Pechmann, der die Osotriazole zuerst darstellte, erhielt dieselben aus dem

1.) Osotretrazon beim Kochen mit Salzsäure, am besten unter Zusatz von Eisenchlorid. Ausbeute 20 % [B. 21. 2758]
2.) Hydrazoxim durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in Chloroformlösung. Ausbeute 20 % [B. 21, 2758]
3.) Hydrazoxim beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Ausbeute 25 % [A. 262. 265]
4.) Hydrazoximacetylester durch Erhitzen in Sodalösung. Ausbeute 50 % [A. 262. 279]
5.) Methylphenylhydrazoxim durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid. Ausbeute 90 % [A. 262. 304.]

Die Reaktionsrückstände, in denen das Osotriazol enthalten ist, werden mit Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Rötung versetzt, und das Osotriazol mit Wasserdämpfen übergetrieben.

Die Methode 1.) wurde nicht angewandt, da das Cumaranosotetrazon nur schwierig zu beschaffen war. Die anderen Methoden wurden verschiedentlich benutzt, doch ohne Erfolg.

Stoermer und Hugo hatten durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diäthoxycumarannitrosäure in Eisessig das Cumaranosazon dargestellt.

Das gleiche Osazon erhielt ich beim Kochen von Phenylhydrazin und Oximidocumaranonphenylhydrazon bezw. Oximidocumaranon in essigsaurer Lösung. Diese Reaktion beruht auf Massenwirkung des im

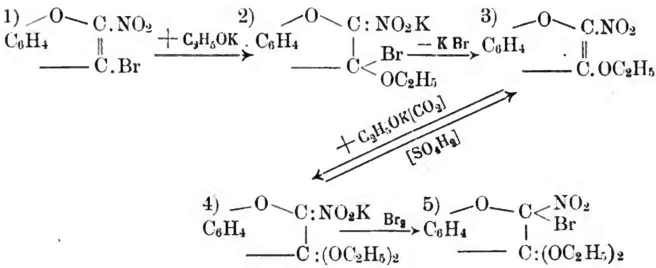
Überschuss vorhandenen Phenylhydrazins unter Verdrängung der Isonitrosogruppe.

Das gelbe Osazon nahm bei einigem Liegen an der Luft und am Licht eine rötliche Farbe an. Es wird dies durch eine Oxydation hervorgerufen, worauf v. Pechmann [B. 21 2754] eine Osazon-reaktion begründete, die allerdings bisweilen versagt. Im vorliegenden Falle trat dieselbe charakteristisch ein.

Das Produkt der Oxydation ist ein Osotetrazon, von denen v. Pechmann sagt, es seien intensiv bordeauxrote und ebensolche Lösungen bildende, prächtig krystallisierende Substanzen.

Ich erhielt das Cumaranosotetrazon analog der Bildung des Dimethylosotetrazon. Die Verbindung krystallisiert, gegen Osazon betrachtet, bedeutend leichter und bildet im durchfallenden Lichte bordeauxrote, im auffallenden Lichte undurchsichtige blauschwarze, grünlich schillernde, derbe Nadeln. Die Lösungen sind rot bis rotbraun. Durch Phenylhydrazin wird Osazon regeneriert, wie solches auch v. Pechmann angiebt. Für das Diacetylosotetrazon und Methylglyoxalosotetrazon gibt er auch eine charakteristische Farbenreaktion an. Wird etwas davon in conc. Schwefelsäure eingetragen, dann entsteht eine blaue Farbe, die augenblicklich in schmutzigbraun umschlägt. Beim Cumaranosotetrazon tritt diese Färbung auch ein, doch ist die blaue Farbe, von herrlichem Ton, einige Stunden beständig und geht allmählich vom Rande her über violett in mattrot über, wobei sich die Säure trübt.

Durch Umlagerung von Nitrobromcumaron in äthylalkoholisch-alkalischer Lösung gelangten Stoermer und Hugo zur Diäthoxycumarannitrosäure. Das Schema des Reaktionsverlaufes ist folgendes:



Es wurden auch die entsprechenden Methylverbindungen hergestellt, die den eingangs von Meisenheimer vom Brommethylsalpetersäureanthracen aus erhaltenen Anthrachinonabkömmlingen analog sind.

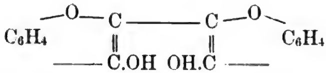
Die Verbindung (2) war nicht zu fassen, da dieselbe augenblicklich Bromkalium abspaltet. Nitromethoxycumaron konnte als Zwischenglied nicht erhalten werden, da es sofort Natriummethylat addiert unter Bildung des Dimethoxycumarannitrosauren Natriums, das durch unterbromige Säure in Bromnitrocumarandimethylacetal übergeführt wird. Die Chlor- und Jodverbindung wurde ebenfalls hergestellt.

Indirekt wurde Nitromethoxycumaron gewonnen durch Zusatz einer Mineralsäure zur Lösung des Dimethoxycumarannitrosauren Natriums, wobei die

intermediär gebildete freie Nitrosäure Methylalkohol abspaltet. Wird in die Lösung des nitrosauren Salzes Kohlensäure eingeleitet, dann wird die Wasserstoffverbindung abgeschieden.

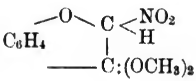
Da in dieser die Acetalgruppe nicht verseifbar ist, wurde versucht, dieselbe in dem Bromnitrokörper abzuspalten, was jedoch nicht gelang. Entweder blieb die angewandte Mineralsäure ohne Einwirkung, oder sie zerriss den Furanring. Die gleiche Beobachtung machte Meisenheimer [A 323. 241] an dem analogen Bromnitroanthracendimethylacetal und constatierte dieses sehr auffallende Verhalten gegenüber den Acetalen des Anthrachinonoxims und des Anthrachinons.

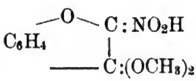
In dem Bromnitrocumarandimethylacetal war der Ersatz des Halogens durch die Oxyalkylgruppe nicht zu bewerkstelligen. Beim Kochen der Verbindung mit alkoholischem Alkali entstand als Nebenprodukt der gleiche Körper, den Hugo durch Einwirkung von Eisessig-Schwefelsäure auf Nitroäthoxycumaron erhalten hatte, und dem er die Formel des Diäthyläthers des Sauerstoffindigoweiss zusprach. Da jedoch aus der Methoxy- als auch aus der Äthoxyverbindung der gleiche Körper entsteht, ist das Vorhandensein einer Oxyaetylgruppe in der Verbindung von Hugo hinfällig. Bestätigt wird dies durch die Untersuchung von Mielck im hiesigen Laboratorium, der das Spaltungsprodukt von Nitropiperidocumaron durch conc. Salzsäure ebenfalls als obigen Körper identificierte. Demselben wird deshalb die Formel des Sauerstoffindigoweiss zu-



kommen, wenn auch damit die von Hugo beobachtete Schwerlöslichkeit in Alkalien nicht im Einklang steht. Als Leukoverbindung sollte sie farblos sein, ist aber gelb gefärbt.

Für die aus dem Dimethoxycumarannitrosauren Salz in Freiheit gesetzte Wasserstoffverbindung kommen zwei Formeln in Betracht. Nach der einen ist





die Verbindung ein echter Nitrokörper, nach der zweiten ein Isonitrokörper. Die ersteren wurden nach dem Vorschlage von Hantzsch [B 32. 577] Pseudosäuren genannt, weil sie nur unter Änderung ihrer Constitution Salze zu bilden vermögen; die letzteren nannte Bamberger [B 35. 3884] Nitronsäuren. Hantzsch [38. 998] schlägt nun vor, wenn der bisher übliche Name sich auf die Pseudosäure bezieht, so wird aus ihm der Name der echten Säure nur durch die Vorsilbe „aci" ohne jede sonstige Änderung gebildet. Demnach wird die erste Formulierung 1-Nitro-2-Dimethoxycumaran, die zweite 1-aci-Nitro-2-Dimethoxycumaran genannt werden.

Für die Wasserstoffverbindung kommt nur die erste Formel in Frage. Die Verbindung ist unlöslich in wässrigem Alkali, schwer löslich in alkoholischem

Alkali; aus dieser Lösung fällt sie nach dem Verdünnen mit Wasser durch Kohlensäure unverändert wieder aus. Läge die aci-Form vor, dann müsste sie sich schnell in wässrigem Alkali lösen. Die wässrige Anschüttelung bleibt mit Eisenchlorid und die ätherische Lösung mit Acetylchlorid ungefärbt. aci-Nitrokörper färben sich rot bezw. blau.

Nach Hantzsch sind die aci-Nitroverbindungen deutlich ausgesprochene Säuren und zwar anscheinend sogar erheblich stärker als Essigsäure, jedenfalls aber unvergleichlich viel stärker als Kohlensäure, und er hatte dies durch die elektrische Leitfähigkeit ihrer Lösungen bestimmt [B 29. 2262]. Spätere Untersuchungen [B 32. 612] liessen ihn diesen Satz einschränken, denn die aci-Nitrokörper, deren Dissoziationsconstante wegen ihrer grossen Labilität nicht bestimmt werden konnte, müssen sehr schwache Säuren sein, da ihre Salze alkalisch reagieren, also hydrolytisch gespalten sind.

Wird also, wie im vorliegenden Falle, das Salz schon durch Kohlensäure zersetzt, so kann die freie Verbindung nur höchst labil sein und isomerisirt sich im Augenblicke des Freiwerdens zum echten Nitrokörper.

So verhalten sich alle durch Kohlensäure zerlegbaren Salze der aci-Nitroverbindungen [Hantzsch B. 29. 700. 2257] und [Konowalow B. 29. 2193].

Werden dagegen die Salze durch schwache Säuren wie Kohlensäure nicht zerlegt, dann sind die freien aci-Nitroverbindungen nicht so labil, dass sie nicht gefasst werden könnten, gehen aber oft in kür-

zester Zeit in die stabilere Form über. Die Abscheidung der aci-Nitroverbindungen erfolgt durch verdünnte Mineralsäuren [Hollemann C. 97. I. 1054; Hantzsch B 29. 700; Konowalow B 29. 2193; Bamberger B. 36. 707].

Die Abscheidung des 1-aci-Nitro-2-Dimethoxycumarans durch Mineralsäuren ist ausgeschlossen, da dieselben Alkohol abspalten unter Bildung von Nitromethoxycumaron.

Es liesse sich denken, dass die aci-Form, um Alkohol abspalten zu können, leicht ihre Constitution änderte.

Da das Natriumsalz des 1-aci-Nitro-2-Dimethoxycumarans wegen seiner Löslichkeit in Methylalkohol nicht leicht zu fassen war (es hätte dies wohl durch Zusatz von abs. Äther erzwungen werden können), wurde zwecks weiterer Untersuchung auf das leicht erhältliche 1-aci-Nitro-2-Diäthoxycumaran-Natrium zurückgegriffen. Dasselbe ist nicht luftbeständig, wie Hugo constatierte, und zieht begierig Feuchtigkeit und Kohlensäure an. Dieses Salz kann sich nur von der aci-Form ableiten, was ich durch Reaktionen bestätigt fand. Sowohl die Reaktion mit Eisenchlorid [Konowalow B. 28. 1851] als auch mit Acetylchlorid [Hantzch B. 29. 2252] trat sehr schön ein.

In Äther oder Benzol suspendiert wirkten auf das 1-aci-Nitro-2-Diäthoycumaran-Natrium, der Reihe nach schwächer, Acetylchlorid, Benzoylchlorid und Chlorkohlensäureester ein. Die anfangs grüne Farbe der Lösung geht allmählich über tiefblau in gelb über. Beim Chlorkohlensäureester trat das Farbenspiel erst

durch Erwärmen ein. Die farblosen Endprodukte sind Ketone bezw. der Carbonsäureester, da erstere sowohl mit Hydroxylamin als auch mit Anilin reagierten.

Nach Michael [J. pr. Ch. [2] 37. 473] kann der Verlauf der Reaktion so gedeutet werden, dass sich das Säurechlorid erst addiert, indem der Säurerest sich am Kohlenstoff anlagert, und das Chlor die dadurch frei gewordene Valenz des Stickstoffes bindet, worauf unter Abspaltung von Chlornatrium ein tertiärer Nitrokörper entsteht.

$$=C=N{<}^{ONa}_{O} + C_6H_5COCl \longrightarrow \underset{\displaystyle COC_6H_5}{=\overset{}{C}}-N\begin{smallmatrix}ONa\\ Cl\\ O\end{smallmatrix} \xrightarrow{-NaCl} \underset{\displaystyle COC_6H_5}{=C}-N{<}^{O}_{O}$$

Vielleicht entsteht auch als Zwischenprodukt ein O-Acylderivat, welches die Färbung der Reaktionsflüssigkeit bedingt, das sich dann in das C-Acylderivat umlagert. Verglichen werden könnte diese Umlagerung mit der der O-Acylverbindungen des Acetessigesters in C-Acylderivate, die durch Kaliumkarbonat oder durch Erhitzen herbeigeführt wird.

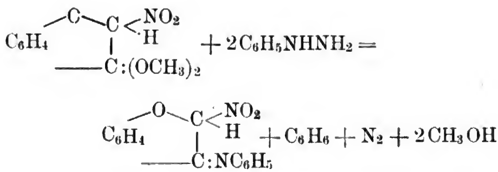
Analog erhielt Bamberger [B 36. 708] durch Eintropfenlassen von aci-Nitrophenylmethylmethannatrium-Lösung in eine essigsaure mit Kaliumacetat versetzte p-Nitrophenyldiazoniumlösung das p-Nitrophenylazomethylphenylnitromethan

$$\begin{matrix}C_6H_5\\ CH_3\end{matrix}{>}C:NOONa + C_6H_4\begin{matrix}\diagup NO_2\\ \\ \diagdown N:NOH\end{matrix} = \begin{matrix}C_6H_5\\ CH_3\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}NO_2\\ N:NC_6H_4NO_2\end{matrix} + NaOH$$

Ueber die Einwirkung von Säurechloriden auf sekundäre aci-Nitroverbindungen sind in der Litteratur keine Angaben zu finden.

Bei der Darstellung des Cumaranosazons aus Phenylhydrazin und Nitrodiäthoxycumaran in essigsaurer Lösung hatte Hugo einen nicht weiter untersuchten schön krystallisierenden Körper erhalten, der ebenfalls aus dem Methylacetal entstand.

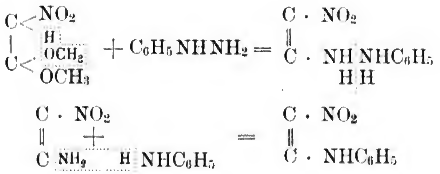
Die Untersuchung dieser Verbindung ergab, dass es Nitroanilocumaran ist.



Zu dessen Bildung ist Essigsäure (bezw. eine andere schwache Säure) unbedingt nötig, da in indifferenten Mitteln ohne Erfolg gearbeitet wurde.

Man kann annehmen, dass ein Molekül Phenylhydrazin durch ein zweites zu Ammoniak und Anilin reduciert wird, und letzteres als stärkere Base die Acetalgruppe ersetzt.

Die richtige Erklärung dürfte sein, dass zuerst das Hydrazin gebildet wird, dies dann gespalten, und die Amidogruppe durch das bei hoher Temperatur stärkere Anilin ersetzt wird.



Auf diese Weise wurde, durch direkte Einwirkung von Anilin auf Nitrodimethoxycumaran, die obige Verbindung ebenfalls gewonnen, unter den gleichen Bedingungen auch aus Nitromethoxycumaron und aus Nitrobromcumaron.

Nitroanilocumaran besitzt wohl infolge der benachbarten negativen Gruppe keine basischen Eigenschaften, giebt also mit Säuren keine Salze. Acylderivate liessen sich nicht herstellen. Dagegen ist es in wässrigen Alkalien, besonders beim schwachen Erwärmen leicht löslich; aus dieser Lösung fallen auf Zusatz von Brom bezw. beim Einleiten von Chlor die Halogensubstitutionsprodukte aus, die in steigendem Masse zersetzlich sind, so, dass die Jodverbindung nicht zu fassen war.

Stoermer und Graelert [A. 312. 255] führten das 2-Äthoxycumaron durch Einwirkung von Salzsäuredämpfe leicht in Cumaranon über.

Analog hatte Hugo vom Nitroäthoxycumaron zu Nitrocumaranon kommen wollen, doch gelangte er nicht zum Ziele.

Es bleiben nur noch zwei Wege offen. Der eine führt über Nitroamidocumaron, das jedoch noch nicht

hergestellt ist, der andere über Oximidocumaranon. Der letztere wurde betreten, doch wurde mit den verschiedenstem Oxydationsmitteln ohne Erfolg gearbeitet. Besondere Hoffnungen waren auf die Verwendung von Sulfomonopersäure gesetzt worden, mit der Bamberger [B 35, 3884] Acetophenonoxim und Äthylphenylketoxim in die aci-Nitro-bezw. Nitroverbindungen überführte; doch erwiesen sich dieselben als trügerisch.

Die Sauerstoffbindung im Cumaronmolekül ist gegen Oxydationsmittel nicht widerstandsfähig genug.

Experimenteller Teil.

Untersuchung des Oximidocumaranons.

Das Oximidocumaranon, nach den Angaben von Stoermer und Kahlert [B 35. 1640] aus Nitrocumaron durch Umlagerung in alkoholischer Alkalilösung bereitet, wurde durch Umkristallisieren aus kochendem Wasser gereinigt. Die Mutterlauge war gelb gefärbt und schied beim Eindampfen noch wenig Oxim ab, während durch Aussalzen eine beträchtliche Menge gelbbrauner Flocken gefällt wurde, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus wenig heissem Wasser unter Zusatz von Kohle in farblosen Nadeln krystallisierten. Ihr Schmelzpunkt war 155°, und es lag Salicylsäure vor, die näher gekennzeichnet wurde durch die Löslichkeit in Soda und Färbung mit Eisenchlorid. Neben Salicylsäure enthielt die Mutterlauge noch o-Oxybenzoylameisensäure, die nach der Extraction mit Äther durch die Claisen'sche Reaktion und durch ihr Oxim vom Schmp. 149° charakterisiert wurde.

Das Oximidocumaranon wird also schon durch kochendes Wasser, wenn auch in geringer Menge, aufgespalten.

Als Cumaranabkömmling ist es gegen Mineralsäuren und Aetzalkalien sehr empfindlich, gegen letztere in der Kälte relativ beständig, sodass das Dioxim in

alkalischer Lösung gut herstellbar ist. Bei längerer Einwirkung in der Kälte, wie es der Versuch lehrte nach 14 Tagen, enthielt die alkalische Lösung kein Oximidocumaranon mehr, sondern nur noch Salicylsäure, o-Oxybenzoylameisensäure und Salicylaldehyd, der sich durch seinen Geruch verriet.

Da die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen war, dass das Oxim nicht als solches in alkalischer Lösung enthalten ist, sondern durch hydrolytische Spaltung als Hydroxamsäure, und dass diese unter dem Einfluss von Mineralsäuren wieder Wasser abspaltet und den Furankern regeneriert, wurde in die Lösung Kohlensäure eingeleitet. Die eintretende krystallinische Abscheidung ist unverändertes Oxim in sehr reinem Zustande vom Schmp. 172°. Dadurch ist klar gestellt, dass das Oximidocumaranon als solches in Lösungen der Alkalien enthalten ist. Im Einklang hiermit trat auch die den Hydroxamsäuren eigene Reaktion mit Eisenchlorid- und basischer Kupfersalzlösung nicht ein.

Die Angaben Kahlert's, dass das Oxim in Sodalösung, wenn auch schwer, löslich ist, ist nicht richtig. Lösend wirkt nur das Wasser, weshalb er auch keine Kohlensäureentwicklung beobachten konnte.

Ein stereoisomeres Oxim war nicht zu erhalten. Im Exsiccator wurde eine absolut ätherische Lösung mit Salzsäuregas gesättigt. Ob nun die Säure durch Sodalösung entfernt wurde oder ob Äther und Säure im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur abgedunstet wurde, stets hinterblieb unverändertes Oxim.

Untersuchung der o-Oxybenzoylameisensäure.

Die Säure wurde, wie Stoermer und Kahlert angeben, aus Oximidocumaranon durch Erhitzen mit conc. Salzsäure gewonnen. Fritsch hatte die Säure aus dem Isatin durch Diazotieren und Zersetzen des Diazoniumsalzes dargestellt und gab ihr nach seinem Analysenbefunde nicht die Keton-, sondern die Dihydroxyl-Formel.

Kahlert	Fritsch
$C_6H_4 \begin{cases} OH \\ COCOOH \end{cases}$	$C_6H_4 \begin{cases} OH \\ C[OH]_2COOH \end{cases}$

wofür sich berechnet:

3.64 % H	4.38 % H
57.83 % C	52.15 % C

Kahlert giebt den Schmp. 39.5° an, Fritsch dagegen 43°—44° bezw. 36°—41° bezw. 41°—42°. (Siehe Einleitung).

Ich krystallisierte die Säure, wie Kahlert, aus Benzol unter Zusatz von Ligroïn um, trocknete im Exsiccator auf Thon, liess sie acht Tage in einer Stöpselflasche an der Luft stehen und analysierte an zwei aufeinanderfolgenden Tagen.

0.1754 Substanz gaben 0.3494 CO_2 und 0.0652 H_2O

gefunden: 4.16 % H 54.33 % C

0.1806 Substanz gaben 0.3562 CO_2 und 0.0705 H_2O

gefunden: 4.37 % H 53.79 % C

Den Schmelzpunkt meiner Säure fand ich bei 36°—39°. Dabei machte ich die Beobachtung, dass die Substanz beim Zerreiben auf Thon feucht wurde

und schlecht in das trockne Schmelzpunktröhrchen hinabglitt. Daher vermutete ich, dass sowohl die Analysen als auch der Schmelzpunkt durch die Hygroskopicität der Säure bedingt, nicht richtig waren.

Ein Teil der Säure, der sich in einem Stöpselglase ausserhalb des Exsiccators befand, hatte sich nach längerer Zeit im Hygroskopicitäts-Wasser aufgelöst.

Zur genauen Bestimmung des Schmelzpunktes blieb die Säure längere Zeit über Chlorcalcium. In diese trockne Säure wurde ein trocknes Schmelzpunktröhrchen eingetupft, und dasselbe stark aufgeklopft. Der Schmelzpunkt lag bei 55°. Das Nicht-Pulverisieren der Substanz wurde wettgemacht durch langsames Erhitzen. Vier weitere Schmelzpunkte, die ebenso vorbereitet wurden, wobei ausserdem noch die gefüllten Röhrchen 14 Tage im Exsiccator liegen blieben, wurden bei 57°, 56°, 56°, und 56.5° gefunden.

Die von Kahlert und von Fritsch angegebenen Schmelzpunkte sind also nicht richtig.

Wegen der anhaftenden Feuchtigkeit sind auch meineBestimmungen, dienäher anderFritsch'scheFormel liegen, nicht richtig ausgefallen.

Zwecks weiterer Analysen wurde die Säure 14 Tage im Exiccator getrocknet, und die Wägung soviel als möglich beschleunigt.

0.1844 Substanz gaben 0.3914 CO_2 und 0.0672 H_2O

gefunden: 4.08 % H 57.89 % C

Zu einer zweiten Analyse wurde in einem Porzellanschiffchen eine gewisse Menge Säure abgewogen,

drei Wochen im Exsiccator stehen gelassen und dann das genaue Gewicht bestimmt.

0.1758 Substanz gaben 0.3736 CO_2 und 0.0618 H_2O

gefunden: 3.93 % H 57.96 % C

Nach meinem Befunde ist die Säure, wie auch Kahlert's Analysen darthun, o-Oxybenzoylameisensäure:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown CO\,COOH.\end{matrix}$$

Diäthoxyoximidocumaran.

$$C_6H_4\begin{matrix}—O—C:NOH \\ \qquad\quad | \\ ——C:(OC_2H_5)_2\end{matrix} \qquad C_{12}H_{15}O_4N$$

5gr. Nitrocumaron wurden in 60gr. heissem absolutem Äthylalkohol gelöst, und die Lösung zwecks Störung der Krystallisation bis zum Erkalten geschüttelt. In diese Aufschwemmung wurde eine Lösung von 5 gr. Natrium in 60 gr. absolutem Aethylalkohol unter Umschwenken nach und nach eingegossen, wobei das Nitrocumaron unter schwacher Erwärmung und Rotfärbung der Flüssigkeit sich löste. Nach zwölfstündigem Stehen wurde mit anderthalb Liter Wasser verdünnt und solange mit Äther ausgezogen, bis derselbe nicht mehr gefärbt war. In die alkalische Lösung wurde Kohlensäure eingeleitet. Gegen Ende der Sättigung begann sich die Flüssigkeit zu trüben, und bald schied sich ein braunes Öl ab. Die über-

stehende Sodalösung wurde ausgeäthert, und das Extraktionsmittel abgedunstet. Als Rückstand hinterblieb ebenfalls ein dickliches braunes Öl, welches mit dem abgeschiedenen vereinigt wurde. Nach einigen Tagen begann das Öl vom Rande her sich zu trüben und zu erstarren. Zur Trennung des krystallinischen Teiles wurde die Masse mit heissem Wasser übergossen, gut umgerührt und vom ungelösten Öle abfiltriert. Beim Einengen des Filtrates schieden sich gelbe Nädelchen ab vom Schmp. 169°, der nach dem Umkrystallisieren auf 172° stieg. Das auf dem Filter zurückgebliebene Öl war nach zwei Tagen ebenfalls erstarrt; die nach dem Umkristallisieren aus heissem Wasser erhaltenen Krystalle schmolzen bei 172°. Eine Mischprobe mit Oximidocumaranon zeigte gleiche Schmelzpunkte, sie waren also mit diesem identisch.

Zur Reinigung des Öles vom Ketoxim wurde es in Benzol, in dem letzteres nur schwer löslich ist, aufgenommen, aus dem Filtrat das Benzol abgedunstet, und der Rückstand in Natronlauge gelöst. Nach dem Ausäthern wurde das Alkali durch Kohlensäure abgestumpft und die Flüssigkeit einigemal mit Äther extrahiert. Der ätherische Auszug wurde mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther im Vakuum verdunstet, und das Öl über Chlorcalcium aufbewahrt.

0.1822 Substanz gaben 8.7 ccm N bei 11° und 755 mm.

berechnet: 5.92 % N

gefunden: 5.7 % N

0.261 Substanz gaben 0.5836 CO_2 und 0.1532 H_2O
0.216 „ „ 0.4792 CO_2 „ 0.1284 H_2O

berechnet:	6.37 % H	60.72 % C
gefunden:	6.57 % H	60.98 % C
„	6.65 % H	60.51 % C

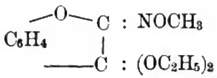
In allen organischen Lösungsmitteln und in Natronlauge löslich, wenig in Wasser, unlöslich in Sodalösung.

Conc. Schwefelsäure nimmt die Verbindung mit rotoranger Farbe auf.

Durch Spuren von Mineralsäuren, schon durch den Säuregehalt der Luft im Laboratorium, wird die Acetalgruppe verseift, und es entsteht Oximidocumaranon. Die wässrige Anschüttelung wird weder durch Eisenchlorid gefärbt noch durch basische Kupfersalzlösung gefällt; im letzteren Fall entsteht Grünfärbung, vielleicht durch Bildung eines Kupfersalzes der Verbindung bedingt. Der Furankern ist also intakt, was auch aus den Analysen hervorgeht.

Die erhaltene Verbindung ist das letzte Glied in der Kette der Umlagerung zwischen Nitrocumaron und Oximidocumaranon.

Diäthoxyoximidocumaranmethyläther.



$C_{13}H_{17}O_4N$

1 gr. Diäthoxyoximidocumaran wurde in der berechneten Menge stark verdünnter Natronlauge gelöst, die

Lösung filtriert und das Filtrat mit 0.53 gr Dimethylsulfat längere Zeit heftig geschüttelt. Nach vorübergehender Lösung begann sich die Mischung durch Bildung kleiner Oeltröpfchen milchig zu trüben, wobei sich ein Geruch nach faulen Fischen bemerkbar machte. Die Flüssigkeit wurde durch einige Tropfen Natronlauge alkalisch gehalten, mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdunsten hinterblieb ein bewegliches, bräunliches Oel.

0.1658 Substanz gaben 0.3762 CO_2 und 0.1022 H_2O.

berechnet: 62.11 % C 6.82 % H

gefunden: 61.88 % C 6.89 % H

0.1424 Substanz gaben 7 ccm N bei 19° und 760 mm.

berechnet: 5.59 % N

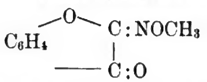
gefunden: 5.75 % N

Es ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, unlöslich in Wasser, Sodalösung und Natronlauge.

Conc. Schwefelsäure wird rotorange gefärbt.

Die Verbindung ist ungemein unbeständig und lässt sich nicht lange aufbewahren. Beim Schütteln mit Salzsäure wird die Acetalgruppe verseift; es bildet sich der Methyläther des Oximidocumaranons, der sich krystallinisch ausscheidet.

Oximidocumaranonmethyläther.



$C_9H_7O_3N$

Der Methyläther des Diäthoxyoximidocumarans wurde mit der zwanzigfachen Menge conc. Salzsäure kalt

einige Zeit geschüttelt, worauf sich nach Zusatz des doppelten Volums Wasser gelblichweisse Krystalle abschieden. Nach dem Abpressen auf Thon wurden aus verdünntem Alkohol feine, weisse Nädelchen vom Schmp. 106° erhalten.

0.1836 Substanz gaben 0.4104 CO_2 und 0.0682 H_2O

berechnet: 60.98 % C 3.98 % H

gefunden: 60.96 % C 4.16 % H

0.1724 Substanz gaben 12 ccm N bei 21° und 766 mm.

berechnet: 7.93 % N

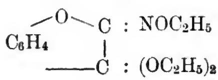
gefunden: 8.15 % N

Die Krystalle sind leicht löslich in Chloroform, weniger leicht in Benzol, Äther, Alkohol, Eisessig, schwer in Ligroïn, sehr schwer in Wasser; in kochendem Wasser schmelzen sie; unlöslich in Sodalösung und kalter Natronlauge. In Natronlauge lösen sie sich beim Erwärmen leicht auf. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure beginnt allmählich Abscheidung langer, weisser Nadeln vom Schmp. 156°, deren wässrige Lösung durch Eisenchlorid violett gefärbt wird. Es ist Salicylsäure.

Einige Nädelchen in conc. Schwefelsäure gebracht färben diese rotorange.

Mit Eisenchlorid giebt die Verbindung in alkoholisch-wässriger Lösung keine Färbung.

Diäthoxyoximidocumaranäthyläther.



$C_{14}H_{19}O_4N$

1 gr Diäthoxyoximidocumaran wurde in der berechneten Menge stark verdünnter Natronlauge (0.17 gr NaOH) gelöst, die Lösung mit Wasser auf 50 ccm gebracht, filtriert und mit der molekularen Menge Diäthylsulfat (0.65 gr) stark geschüttelt. Nach vorübergehender Klärung entstand eine emulsionsartige Trübung, die sich bald zu kleinen Öltröpfchen verdichtete. Nach einer Stunde wurde die noch alkalisch reagierende Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Abdunsten des Äthers hinterblieb ein hellbraunes, bewegliches Öl.

0.1304 Substanz gaben 0.3042 CO_2 und 0.0856 H_2O.

berechnet:	63.35 % C	7.22 % H
gefunden:	63.62 % C	7.34 % H

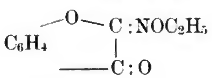
0.1784 Substanz gaben 8.4 ccm N bei 21° und 761 mm.

berechnet:	5.3 % N
gefunden:	5.47 % N

Die Verbindung ist ausser in Ligroïn in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, unlöslich in Wasser, Sodalösung und kalter Natronlauge. Beim Erwärmen wird sie von Natronlauge gelöst unter Bildung von Salicylsäure. Durch Spuren von Säuren, die in der Luft enthalten sind, schnell beim Schütteln mit Salzsäure, wird die Acetalgruppe abgespalten.

Conc. Schwefelsäure färbt sich durch geringe Mengen rotorange.

Oximidocumaranonäthyläther.



$C_{10}H_9O_4N$

1 gr Diäthoxyoximidocumaranäthyläther wurde mit ca. 20 ccm conc. Salzsäure kurze Zeit geschüttelt, bis Lösung eingetreten war. Unter Umschwenken wurde mit Wasser stark verdünnt, wobei sich weisse, krystallinische Flocken abschieden, die sofort abfiltriert wurden. Erst aus Alkohol, dann aus Ligroïn nach dem Kochen mit Tierkohle umkrystallisiert, schmolzen die erhaltenen weissen, kleinen Nadeln bei 76°.

0.1534 Substanz gaben 0.3548 CO_2 und 0.067 H_2O.

berechnet: 62.79 % C 4.75 % H
gefunden: 63.08 % C 4.89 % H

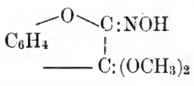
0.1668 Substanz gaben 11 ccm N bei 18° und 759 mm.

berechnet: 7.35 % N
gefunden: 7.73 % N

Ausser in Ligroïn in organischen Lösungsmitteln leicht löslich, unlöslich in Wasser, Sodalösung und kalter Natronlauge. In warmer Natronlauge unter Zersetzung löslich. Mineralsäuren scheiden aus dieser Lösung Salicylsäure ab.

Conc. Schwefelsäure wird durch Spuren rotorange gefärbt.

Dimethoxyoximidocumaran.



$C_{10}H_{11}O_4N$

5 gr Nitrocumaron wurden in 60 gr siedendem Methylalkohol gelöst, und die Lösung beim Erkalten anhaltend bewegt, wodurch eine kleinkrystallinische Abscheidung des Nitrocumarons erzielt wurde. Hierzu

wurde unter Kühlung eine Lösung von 7.5 gr Natrium in 60 gr Methylalkohol gegossen. Das Nitrocumaron löste sich unter geringer Erwärmung auf, und die Flüssigkeit färbte sich braunrot. Nach zwölfstündigem Stehen wurde mit anderthalb Liter Wasser verdünnt, alkalisch sorgfältig ausgeäthert, und Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet. Gegen Ende des Einleitens trübte sich die Flüssigkeit; es schieden sich wenige, weissliche Flocken ab. Es wurde mit Äther extrahiert, der Auszug mit Natriumsulfat getrocknet, und der Äther abdestilliert. Als Rückstand hinterblieb ein rotbraunes Öl, das im evakuierten Exsiccator aufgehoben wurde. Nach 24stündigem Stehen war der grösste Teil des Öles zu prachtvollen, grossen, gefederten Nadeln erstarrt. Dieselben wurden auf Thon von dem flüssigen Teile befreit und einige Zeit in Benzol unter Zusatz von Tierkohle gekocht. Aus dem Filtrat schied sich die Verbindung in grossen, weissen, derben Nadeln vom Schmp. 107°—108° ab.

0.1641 Substanz gaben 0.3472 CO_2 und 0.0838 H_2O
0.1762 „ „ 0.3696 CO_2 „ 0.0812 H_2O

berechnet: 57.38 % C 5.3 % H
gefunden: 57.7 % C 5.71 % H
„ 57.22 % C 5.16 % H

0.1744 Substanz gaben 10.1 ccm N bei 18° und 776 mm.
0.1739 „ „ 9.6 ccm N „ 13° „ 776 mm.

berechnet: 6.71 % N
gefunden: 6.94 % N 6.73 % N

Das von den Krystallen gesonderte Öl wurde nach dem Zerkleinern der Thonplatte im Soxhlet'schen

Apparat wiedergewonnen. Die ätherische Lösung wurde längere Zeit mit Tierkohle gekocht, das Filtrat getrocknet, und der Äther verdunstet. Das zurückbleibende, hellgelbe Öl wurde mit einigen Krystallen geimpft und erstarrte beim Aufbewahren im Exsiccator nach einigen Wochen vollkommen. Gereinigt schmolzen die erhaltenen Nadeln ebenfalls bei 107°—108°.

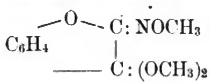
Beim Behandeln der Verbindung mit Mineralsäuren wird die Acetalgruppe abgespalten. Ein Krystall in Salzsäre gelegt trübt sich unter Gelbfärbung, wobei er in kleinere Kryställchen zerfällt, die ihren Zusammenhang bewahren. Auf Zusatz von überschüssiger Natronlauge löst sich der Krystall unter Gelbfärbung. Aus dieser Lösung fällt Salzsäure gelbe Nädelchen von Oximidocumaranon.

Leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Eisessig, schwer in kaltem Benzol und Ligroïn, unlöslich in Wasser und Sodalösung. Aus einer Lösung in Natronlauge fällt Kohlensäure die Verbindung unverändert; durch Mineralsäure wird die Acetalgruppe verseift.

Die alkoholisch-wässrige Lösung wird weder von Eisenchlorid gefärbt noch durch basische Kupfersalzlösung gefällt.

Beim Eintragen eines kleinen Krystalles in conc. Schwefelsäure färbt sich diese rotorange.

Dimethoxyoximidocumaranmethyläther.



$C_{11}H_{13}O_4N$

1 gr Dimethoxyoximidocumaran wurde in 25 ccm Wasser suspendiert, durch 0.3 gr Natriumhydroxyd in Lösung gebracht und mit 0.6 gr Dimethylsulfat versetzt. Letzteres löste sich bei stärkerem Umschütteln; doch trübte sich die Lösung bald, und es fielen kleine Öltropfen aus. Das Reaktionsprodukt wurde der Flüssigkeit nach Zusatz einiger Tropfen Natronlauge mittels Äther entzogen. Derselbe hinterliess nach dem Trocknen und Abdunsten ein hellgelbes, dünnes Öl.

0.138 Substanz gaben 0.3012 CO_2 und 0.0766 H_2O
0.1584 „ „ 0.3448 CO_2 „ 0.0858 H_2O

berechnet: 59.15 % C 5.87 % H
gefunden: 59.53 % C 6.21 % H
„ 59.37 % C 6.06 % H

0.1768 Substanz gaben 9.2 ccm N bei 14° und 764 mm.

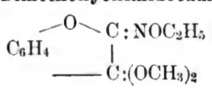
berechnet: 6.29 % N
gefunden: 6.22 % N

In allen organischen Lösungsmitteln löslich, unlöslich in Wasser, Sodalösung und Natronlauge. Letztere zerstört beim Erwärmen das Molekül, wobei Salicylsäure entsteht.

Die Verbindung ist sehr unbeständig. Durch Mineralsäuren wird die Acetalgruppe verseift, und es entsteht Oximidocumaranonmethyläther, welcher mit dem aus dem Äthylacetal erhaltenen identisch ist.

Conc. Schwefelsäure wird gelborange gefärbt.

Dimethoxyoximidocumaranäthyläther.



$C_{12}H_{15}O_4N$

Die Verbindung, welche analog der vorigen Verbindung aus 1 gr Dimethoxyoximidocumaran, 0.3 gr Natriumhydroxyd und 0.8 gr Diäthylsulfat erhalten wurde, bildet ein hellbraunes, bewegliches Öl.

0.1832 Substanz gaben 0.4071 CO_2 und 0.1064 H_2O

berechnet: 60.72 % C 6.37 % H

gefunden: 60.64 % C 6.5 % H

0.1564 Substanz gaben 8.2 ccm N bei 21° und 757 mm.

berechnet: 5.92 % N

gefunden: 6.06 % N

In Bezug auf Löslichkeit, Empfindlichkeit und Färbung der conc. Schwefelsäure verhält es sich dem Methyläther gleich.

Durch Mineralsäuren entsteht Oximidocumaranonäthyläther, der ebenfalls aus dem Äthylacetal sich bildete.

Methylierung des Oximidocumaranons.

Die Äther des Oximidocumaranons, die durch Alkylieren und Verseifen der Acetale erhalten wurden, mussten sich durch direkte Alkylierung ebenfalls darstellen lassen. Dieselben entstanden auch, speziell das Methylderivat, in der Hauptsache bei der Einwirkung von molekularen Mengen Dialkylsulfat, während durch zwei resp. drei Moleküle Dialkylsulfat der Furfuranring teils resp. vollständig aufgerissen wurde. Es bildeten sich drei verschiedene Produkte,

die meist, in wechselnden Mengen, nebeneinander erhalten wurden.

1 gr Oxim wurde in Wasser suspendiert mit der zur Bildung des Alkalisalzes nötigen Menge Natriumhydroxyd (0.25 gr) versetzt und mit der molekularen Menge, (0.78 gr) Dimethylsulfat kräftig geschüttelt. Aus der anfangs klaren Lösung schieden sich bald gelblichweisse Krystalle ab, die auf Thon abgepresst und in heissem Alkohol, in dem sie schwer löslich waren, gelöst wurden. Aus dem Filtrat krystallisieren beim Erkalten winzig kleine Nadeln, deren Menge nicht im Verhältnis zur aufgelösten stand. Zur weitern Gewinnung wurde die Hauptmenge des Alkohols verdampft; es schieden sich jedoch beim Erkalten keine Krystalle mehr ab, während beim völligen Verjagen des Lösungsmittels eine verhältnismässig grössere Masse nadelförmiger Krystalle zurückblieb. Wegen der verschiedenen Löslichkeit wurde vermutet, dass das Reaktionsprodukt nicht einheitlicher Natur sei, was durch den Schmelzpunkt bestätigt wurde. Die schwer löslichen Krystalle schmolzen bei 190⁰, der Abdampfrückstand hei 96⁰ bis 100⁰. Dieser Teil wurde in Ligroïn mit Tierkohle gekocht und aus Alkohol, dem bis zur beginnenden Trübung Wasser zugesetzt wurde, nochmals umkrystallisiert. Feine, weisse Nädelchen vom Schmp. 106⁰. Es ist dieses der Methyläther des Oximidocumaranons, der auf anderm Wege schon erhalten war, was durch eine Stickstoffanalyse und eine Mischprobe, deren Schmelzpunkt bei 105⁰—106⁰ lag, festgestellt wurde.

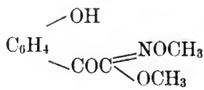
0.1966 Substanz gaben 13.6 ccm N bei 19° und 759 mm.

berechnet: 7.93 % N

gefunden: 8.08 % N

Der Schmelzpunkt des in Alkohol schwer löslichen Teiles stieg nach nochmaligem Umkrystallisieren auf 192° unter geringer Zersetzung und Rotfärbung. Es sind gelblichweisse, seidenglänzende Nädelchen, die sich in conc. Schwefelsäure mit goldgelber Farbe auflösen. Leicht löslich in Chloroform, schwer löslich in Äther, Benzol, Eisessig, unlöslich in Ligroïn, kaltem Alkohol, Wasser und Sodalösung. In kalter Natronlauge mit rötlicher Farbe löslich. Aus dieser Lösung scheidet Schwefelsäure Salicylsäure ab.

Wegen der Löslichkeit in Natronlauge und Unlöslichkeit selbst in warmer Sodalösung musste die Verbindung eine Phenolgruppe enthalten. Es war nicht ausgeschlossen, dass nach hydrolytischer Spaltung eine zweifach methylierte Hydroxamsäure folgender Formel



entstanden wäre. Dann musste es möglich sein durch weitere Einwirkung von einem Molekül Dimethylsulfat auf den Oximidocumaranonmethyläther zu dieser Hydroxamsäure zu kommen. Die Versuche schlugen jedoch alle fehl, der Methyläther blieb unverändert. Gegen obige Formel spricht auch die Nichtfärbung mit Eisenchlorid, besonders aber die Analysen.

0.1878 Substanz gaben 0.4378 CO_2 und 0.0584 H_2O

0.1758 " " 0.4086 CO_2 " 0.0548 H_2O

gefunden: 63.58 % C 3.48 % H
" 63.39 % C 3.49 % H

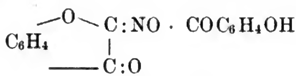
0.1658 Substanz gaben 7.4 ccm N bei 22° und 761 mm.
0.1584 " " 6.5 ccm N " 20° " 760 mm.

gefunden: 5.1 % N
" 4.78 % N } Mittelwert 4.94 % N

während sich für obige Hydroxamsäureformel berechnet: 57.38 % C, 5.3 % H, 6.71 % N.

Aus dem Analysenbefund ergiebt sich die empirische Formel: $C_{15.06}$ $H_{9.89}$ $O_{4.97}$ N

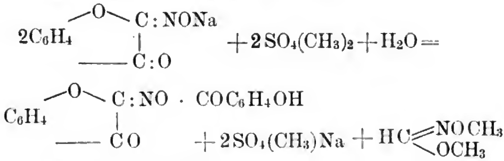
Auf diese Formel passt, in der Annahme, dass Wasserstoff = H_9 ist, der Salicylsäureester des Oximidocumaranons.



Zu dieser Vermutung führte der Reactionsverlauf bei Einwirkung von je drei Molekülen Natriumhydroxyd und Dimethylsulfat auf ein Molekül Oximidocumaranon, wobei quantitativ Salicylsäuremethylester entsteht.

Bei einer so kleinen Menge Dimethylsulfat, wie sie eingangs angewandt wurde, kann die Theorie nicht voll zur Geltung kommen, und der geringe Ueberschuss wirkt spaltend auf einen Teil des Oximidocumaranons ein. Dabei muss intermediär die Bildung einer dimethylierten Hydroxamsäure angenommen werden, welche sich mit einem zweiten Molekül Oximidocumaranon unter Abspaltung von Formhydroxamsäuredimethyl bezw. von Ameisensäure-

methylester und α-Methylhydroxylamin zum Oximidocumaranonsalicylsäureester umsetzt.



Dass ein geringer Ueberschuss an Dimethylsulfat die Bildung des Körpers 192° günstig beeinflusst bezw. zur Bildung notwendig ist, ergiebt sich aus den nachfolgenden Versuchsbedingungen:

Aus 1 gr Oximidocumaranon wurden erhalten

durch Anwendung von NaOH + $SO_4(CH_3)_2$	C_6H_4 <O C:NOCH₃, —CO (Oximidocumaranon-methyläther)	C_6H_4 <O C:NOCOC₆H₄OH, —CO	C_6H_4 <OH, COOCH₃
je 1 Mol.	0.65	0.07	—
„ $1^1/_2$ „	0.37	0.35	Spuren
„ 2 „	Spuren	0.045	0.6
„ 3 „	—	—	0.85

Wenn ein geringer Ueberschuss an Dimethylsulfat nötig ist, so war es nicht von der Hand zu weisen, dass die Verbindung mittels schwach sauren Agentien durch Condensation aus Oximidocumaranon und Salicylsäure entstände.

Oxim und Salicylsäure wurden in molekularer Menge in abs. Äther gelöst. In die eine Hälfte wurden nur einige Blasen trockenen Chlorwasserstoffs eingeleitet, die andere damit gesättigt. Nach längerem Stehen bildeten sich in beiden Lösungen, in letzterer schneller, weisse Krystalle, die auf Thon gebracht, bald zerflossen. Es ist salzsaures Hydroxylamin, aus dem Oxim entstanden neben o-Oxybenzoylameisensäure.

Ein Versuch, die Condensation durch saures Kaliumsulfat zu erreichen, schlug gleichfalls fehl.

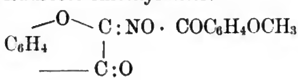
Aufschluss über die Constitution konnte noch gewonnen werden, wenn es gelang, die Verbindung in ihre Stücke, in Oxim und Salicylsäure zu zerlegen. Aus der alkalischen Lösung fällt Schwefelsäure reine Salicylsäure aus. Es musste deshalb eine schwache Säure angewandt werden. Ein halbes Gramm der Verbindung wurde in wenig Natronlauge gelöst, wobei sich die Lösung gelbrot färbte; die gleiche Farbe besitzt auch eine alkalische Oximidocumaranonlösung. Beim Sättigen der Lösung mit Kohlensäure verschwand die Farbe fast vollständig. Eine Abscheidung trat nicht ein, weshalb mit Äther ausgeschüttelt wurde. Der Äther hinterliess nur Spuren eines festen Körpers, so dass ein Schmelzpunkt nicht genommen werden konnte. Nach dem Ansäuern der Sodalösung krystallisierte Salicylsäure aus. Der vollständige Zerfall des Moleküls scheint schon beim oder bald nach dem Lösen in Natronlauge stattzufinden, da Kohlensäure die Spaltung nicht veranlasst haben kann.

Es wurde nun versucht, die Richtigkeit der Formulierung auf synthetischem Wege zu erbringen. Der Nachweis wäre bald erbracht durch Einwirkung von Salicylsäurechlorid auf Oximnatrium, wenn ersteres herstellbar wäre. Es musste deshalb der Umweg über den Methyläther des Salicylsäurechlorids gewählt werden. Da eine Entalkylierung der erhaltenen Verbindung ausgeschlossen war, musste man andererseits durch Methylierung der Phenolgruppe des Oximidocumaranonsalicylsäureesters zu identischen Körpern gelangen.

Die Methylsalicylsäure wurde nach Graebe [A. 340. 210] und deren Chlorid nach Pinnow und Müller [B. 28. 158] dargestellt.

1 gr Oximidocumaranon wurde durch die berechnete Menge (0.25 gr) Natriumhydroxyd und 25 ccm Wasser in Lösung gebracht und mit 1.05 gr Salicylsäurechloridmethyläther heftig geschüttelt. Es schied sich ein gelbliches Öl ab, das beim Waschen mit wenig Natronlauge enthaltendem Alkohol bald fest wurde. Aus der alkoholischen mit Tierkohle gekochten Lösung krystallisierten nach dem Filtrieren kleine, gelbliche Nädelchen vom Schmp. 160°. Durch einige Kryställchen wird conc. Schwefelsäure gelb gefärbt. Verdünnte Eisenchloridlösung wird nicht gefärbt.

Die erhaltene Verbindung ist Oximidocumaranonsalicylsäureestermethyläther.



$C_{16}H_{11}O_5N$

0.181 Substanz gaben 7.6 ccm N bei 21° und 761 mm.

berechnet: 4.73 % N

gefunden: 4.9 % N

Da an eine Methylierung des Oximidocumaranonsalicylsäureesters mit Dimethylsulfat nicht zu denken war, wurde Jodmethyl angewandt. 0.4682 gr Substanz wurden in Xylol gelöst und nach Zusatz von 0.065 gr gepulvertem Kalium solange auf dem Wasserbade erhitzt, bis das Kalium verschwunden war. Jetzt wurde Jodmethyl im Ueberschuss zugegeben, noch drei Stunden erhitzt, und nach dem Filtrieren Jodmethyl und Xylol verdunstet. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen, die Lösung mit Sodalösung geschüttelt, und der Äther verjagt. Er hinterliess nichts. Die Sodalösung enthielt Salicylsäure.

Da der synthetische Beweis an der Nichtmethylierbarkeit scheiterte, wurde das Augenmerk auf die bei der Herstellung von Oximidocumaranonsalicylsäureester entstehenden Spaltungsprodukte gerichtet. Es sind dies Ameisensäuremethylester und α-Methylhydroxylamin. Der Ester wurde wegen seiner Flüchtigkeit bei der Untersuchung ausser Betracht gelassen.

Das bei der Herstellung erhaltene alkalisch reagierende Filtrat wurde mit Salzsäure schwach angesäuert und auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde mit Soda übersättigt, ausgeäthert, und die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdunsten der Hauptmenge Äther bei niederer Temperatur wurde in den Rest kurze Zeit gasförmige Salzsäure eingeleitet. Bei längerm

Stehen schieden sich farblose Krystalle aus, die aus dem Äther genommen, an der Luft bald zerflossen. Sie schmolzen bei 135°. Silbernitratlösung wurde reduciert, Fehling'sche Lösung dagegen nicht. Diese Eigenschaften kommen *α*-Methylhydroxylamin zu, dessen Chlorhydrat bei 149° schmilzt. Die Differenz in den Schmelzpunkten ist auf Rechnung der Feuchtigkeit zu setzen.

Zur weitern Aufklärung musste eine Molekular-Gewichtsbestimmung viel beitragen, da die Molekulargrösse des Oximidocumaranons und seines Salicylsäureesters um ein Bedeutendes differieren. Benutzt wurde die Methode der Siedepunktserhöhung nach Landsberger.

Als Lösungsmittel kam allein Chloroform in Betracht; dessen Constante ist 36.6. Die Berechnung geschah nach der Formel:

$$\frac{100 \cdot \text{Substanz} \cdot \text{Constante}}{\text{Diff.}^0 \cdot \text{Lösungsmittel}}$$

1.) 0.4596 Substanz ergaben in 27.8556 Lösungsmittel eine Erhöhung des Siedepunktes um 0.225°.

2.) 0.2736 Substanz ergaben in 28.0928 Lösungsmittel eine Erhöhung des Siedepunktes um 0.13°.

3.) 0.3588 Substanz ergaben in 24.4758 Lösungsmittel eine Erhöhung des Siedepunktes um 0.205°.

berechnetes Mol. Gew.: $C_6H_4\langle{}^{O}_{—}\rangle$ C : NO.COC$_6$H$_4$OH | C : O 283

gefundenes „ „ : 1.) 268 2.) 274 3.) 262.

Das Ergebnis der Untersuchung stimmt also sehr gut mit der angenommenen Formel überein.

Wie schon früher erwähnt, zerfällt die Verbindung durch Schwefelsäure, zur alkalischen Lösung zugefügt, quantitativ in Salicylsäure, da sich nur diese nachweisen liess. Es müssten sich also nach der Gleichung

$$C_6H_4\begin{matrix} -O-C:NOCOC_6H_4OH \\ \quad\quad | \\ -\!-\!-\!-C:O \end{matrix} + 4H_2O$$

$$= 2\,C_6H_4\begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix} + NH_2OH + HCOOH$$

aus einem Molekül zwei Moleküle Salicylsäure bilden. Gelang es, die theoretische Menge durch Wägung bezw. Titration zu erhalten, dann waren inbetreff der Constitution alle Zweifel gehoben.

0.6846 gr Substanz wurden im Erlenmeyer-Kolben mit Natronlauge übergossen. Die Substanz färbte sich rot und ging mit gelblicher Farbe in Lösung. Es wurde nun ein halbe Stunde über freier Flamme auf 80^0 bis 90^0 erhitzt, wobei die Farbe mehr und mehr verblasste. Nach dem Erkalten schieden sich auf Zusatz von Schwefelsäure aus der farblosen Flüssigkeit bald schneeweise Nadeln in grosser Menge ab. Nach zwölfstündigem Stehen wurde mehrmals ausgeäthert, die vereinigten Auszüge sorgfältig mit Wasser ausgeschüttelt, und die Hauptmenge des Äthers bei 50^0 Wasserbadtemperatur aus

einem weithalsigen Rundkolben verdunstet. Der Rest wurde im Exsiccator abgesaugt. Der Rückstand bildete reinweisse Krystalle im Gewicht von 0.6638 gr.

Dieselben wurden in wenig, säurefreiem Alkohol gelöst, dann wurde Wasser bis zur beginnenden Trübung zugesetzt und nach Zusatz von einigen Tropfen Phenolphtaleinlösung mit $^1/_{10}$ N. Natronlauge titriert. Es wurden 47.2 ccm verbraucht.

1 ccm $^1/_{10}$ N. Natronlauge entspricht 0.0138 Salicylsäure. Die Titration zeigt also $47.2 \cdot 0.0138 = 0.6514$ gr Salicylsäure an.

Gemäss obiger Gleichung ergiebt sich theoretisch eine Menge von 0.6676 gr Salicylsäure.

berechnet: 0.6676
gefunden: 0.6638 resp. 0.6514.

Durch einen neuen, gleichen Versuch wurde festgestellt, dass die entstehende Salicylsäure, was ja für den Beweis unbedingt erforderlich, chemisch rein ist. Der Schmelzpunkt lag zwischen 155^0—156^0.

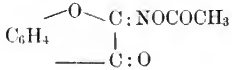
Durch die Auffindung von α-Methylhydroxylamin, durch die Molekulargewichts-Bestimmungen, besonders aber durch die Aufspaltung zu Salicylsäure ist jeder Zweifel über die Constitution des Körpers 192^0 beseitigt. Derselbe ist Oximidocumaranonsalicylsäureester.

Vorher war versucht worden durch Einwirkung von je drei Molekülen Natriumhydroxyd und Dimethylsulfat auf ein Molekül Oximidocumaranon zu einer

dreifach methylierten Hydroxamsäure zu kommen, was ebenso wenig gelang, wie die Herstellung einer zweifach methylierten Hydroxamsäure durch Anwendung von je zwei Molekülen Natronhydrat und Dimethylsulfat. In beiden Fällen muss intermediär die Bildung einer dimethylierten Hydroxamsäure angenommen werden. Im ersteren Falle wirkt auf diese noch ein Mol. Dimethylsulfat ein, wodurch nach Spaltung in dimethylierter Formhydroxamsäure (resp. Ameisensäuremethylester und α-Methylhydroxylamin) und Salicylsäure letztere methyliert wird.

1 gr Oximidocumaranon wurde mittels 0.75 gr Natriumhydroxyd in Lösung gebracht und mit 2.3 gr Dimethylsulfat geschüttelt. Aus der anfangs klaren Flüssigkeit schieden sich bald braune Öltröpfchen ab, wobei der eigene Geruch des Wintergrünöls sich bemerkbar machte. Sie wurden mit Äther ausgeschüttelt, dieser mit Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Der Rückstand ist ein bräunliches, leicht bewegliches Öl, das bei 221°—222° als farbloses Öl überging. Es ist Salicylsäuremethylester. Nach dem Kochen mit Lauge schied Salzsäure aus der Lösung reine Salicylsäure ab.

Oximidocumaranonacetylester.



$C_{10}H_7O_4N$

Derselbe wurde durch Umsetzung molekularer Mengen Oximnatrium und Essigsäureanhydrid in wässriger Lösung bereitet. Er krystallisiert aus Äther-Alkohol in feinen, farblosen, seidenartig-glänzenden Nadeln vom Schmp. 177°.

0.195 Substanz gaben 11.6 ccm N bei 13° und 746 mm.

berechnet: 6.85 % N

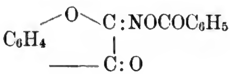
gefunden: 6.97 % N

Leicht löslich in Chloroform und Essigsäure, weniger leicht in Äther, schwer in Alkohol, unlöslich in Ligroïn.

In heissem Wasser schwer löslich.

Conc. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe.

Oximidocumaranonbenzoylester.



$C_{15}H_9O_4N$

Der Ester wurde durch Wechselwirkung aus Benzoylchlorid und Oximnatrium in wässriger Lösung erhalten. Aus Chloroform-Alkohol krystallisiert er in gelblichen, derben Nädelchen vom Schmp. 197°—198° unter geringer Zers.

0.2242 Substanz gaben 10.2 ccm N bei 21° u. 764 mm.

berechnet: 5.26 % N

gefunden: 5.31 % N

Leicht löslich in Chloroform, in allen andern organischen Lösungsmitteln schwer löslich, unlöslich in Wasser.

Conc. Schwefelsäure wird gelb gefärbt.

Diisonitrosocumaran.

Hugo hatte dieses durch Einwirkung von Hydroxylamin auf das Monoxim in alkalischer Lösung erhalten.

Es wurde versucht, ebenfalls durch Anlagerung, ein isomeres herzustellen, doch waren alle Versuche vergeblich. Sowohl bei Einwirkung von salzsaurem, essigsaurem, als auch freiem Hydroxylamin in alkoholischer oder wässriger Lösung bei Anwendung von ein oder zwei Molekülen wurde unverändertes Monoxim zurückgewonnen.

Deshalb wurden die schon von Hugo angestellten Versuche der Umlagerung wieder aufgenommen. Das Dioxim wurde nach der angegebenen Methode erhalten. Es ist in allen organischen Lösungsmitteln ausser Alkohol schwer löslich. Nach Hugo ist es auch in Äther leicht löslich, was mit meiner Beobachtung in Widerspruch steht. Hugo gibt den Schmp. 199° an, der aber nach jedesmaligem Umkrystallisieren aus Wasser um mehrere Grad stiege. Ich habe das Dioxim nach dem Trocknen über Phosphorsäureanhydrid aus abs. Äther krystallisiert und fand nach zweimaliger Reinigung den Schmp. 205°, der constant blieb.

0.2342 Substanz gaben 31.6 ccm N bei 20° u. 758 mm.

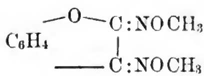
berechnet: 15.76 % N

gefunden: 15.68 % N

Die Umlagerungsversuche des Dioxims in abs. ätherischer-salzsaurer Lösung zeitigten kein Ergebnis.

Es wurde in eine ätherische Suspension Chlorwasserstoff eingeleitet, wobei das Dioxim auffallend leicht in Lösung ging. Ob in dieser ev. ein Isomeres enthalten ist, soll dahingestellt bleiben, gefasst werden konnte dasselbe jedenfalls nicht.

Cumarandioximdimethyläther.



$C_{10}H_{10}O_3N_2$

1 gr Cumarandioxim, gelöst in der berechneten Menge verdünnter Natronlauge (= 0.45 gr NaOH), wurde kalt mit 1.45 gr. Dimethylsulfat heftig geschüttelt. Unter Erwärmung trat Lösung ein, und bald schieden sich, mehr und mehr zunehmend, Krystalle ab. Dieselben wurden unter Zusatz von Tierkohle in alkoholischer Lösung einige Zeit gekocht. Nach zweimaligem Reinigen aus verdünntem Alkohol lag der Schmp. bei 136°. Es sind lange, dünne, fast weisse Nadeln.

0.1334 Substanz gaben 15.6 ccm N bei 22° und 759 mm.

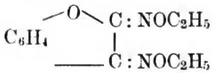
berechnet: 13.62 % N

gefunden: 13.51 % N

In Ligroïn schwer löslich, in allen andern organischen Lösungsmitteln leicht, in Natronlauge und Wasser unlöslich, wenig löslich in heissem Wasser. Heisse Natronlauge zerstört das Molekül, es entsteht Salicylsäure.

Conc. Schwefelsäure wird durch Spuren gelb gefärbt.

Cumarandioximdiäthyläther.



$C_{12}\,H_{14}\,O_3\,N_2$

Das Natriumsalz des Dioxims wurde in wässriger Lösung mit 1.75 gr Diäthylsulfat geschüttelt. Nach vorübergehender Lösung, wobei schwache Erwärmung eintrat, begann die Abscheidung fast farbloser Öltröpfchen, die nach längerem Stehen sich braun färbten. Es wurde ausgeäthert, und der Äther im Exsiccator verdunstet. In dem rückständigen Öl bildeten sich erst nach geraumer Zeit wenige Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 71° lag. Zwecks schnellerer Abscheidung der Verbindung, da dieselbe durch irgendwelche Unreinigkeiten an der Krystallisation gehindert wird, wurde später mit verdünnter Natronlauge geschüttelt nach vorherigem Zusatz einiger der gewonnenen Krystalle. Allmählich begannen sich die Öltröpfchen zu trüben und wurden bald fest.

Nach dem Abpressen auf Thon wurde in verdünntem Alkohol gelöst und die Verbindung in feinen weissen Nadeln vom Schmp. 74° erhalten.

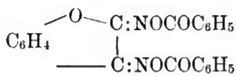
0.1768 Substanz gaben 18.2 ccm N bei 20° und 764 mm.

berechnet: 11.99 % N

gefunden: 12.06 % N

Die Löslichkeit und Färbung mit Schwefelsäure sind dem Methyläther gleich.

Cumarandioximdibenzoylester.



$C_{22}H_{14}O_5N_2$

Die Lösung von 1 gr Dioxim in berechneter Menge Natronlauge wurde mit 1.6 gr Benzoylchlorid geschüttelt. Der entstandene Niederschlag wurde mit Alkohol gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Beim Erkalten schieden sich wollig-verfilzte, glänzende, weisse Nädelchen ab vom Schmp. 171°.

0.1606 Substanz gaben 0.401 CO_2 und 0.0556 H_2O

berechnet:	68.36 % C	3.65 % H
gefunden:	68.1 % C	3.87 % H

0.1524 Substanz gaben 9.6 ccm N bei 18° und 770 mm.

berechnet: 7.27 % N

gefunden: 7.49 % N

Sehr leicht löslich in Chloroform und Eisessig, schwerer in Benzol, schwer in Äther und kaltem Alkohol, unlöslich in Ligroïn, Wasser und Natronlauge.

Conc. Schwefelsäure wird goldgelb gefärbt.

Versuche zur Darstellung des Cumaranfurazans.

Hugo hatte schon versucht, zu diesem Anhydrid zu gelangen. Er erhitzte Dioxim mit Wasser im Rohr auf 200° und erhielt je nach der Dauer des Erhitzens unverändertes Dioxim zurück, oder der Inhalt des Rohres war verharzt.

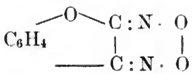
Folgende Versuche wurden von mir angestellt: 1 gr Dioxim und 6 ccm 10%iger Ammoniakflüssigkeit wurden fünf Stunden im Rohr auf 170° erhitzt. Teils war Verharzung erfolgt. Dem Ätherextrakt liess sich durch Natronlauge alles Gelöste entziehen; die Reaktion war also nicht im gewünschten Sinne verlaufen. Beim Sättigen der Lauge mit Kohlensäure schieden sich gelbliche Blättchen ab, deren Schmelzpunkt nach dem Reinigen bei 135° lag. Die wässrige Anschüttelung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Es ist Salicylsäureamid (Schmp. 138°), auf dessen weitere Reinigung kein Wert gelegt wurde. Die Sodalösung enthielt hauptsächlich Salicylsäure.

Weitere Versuche bei geringerer Temperatur erwiesen sich ebenso erfolglos.

Ohne Erfolg blieb auch der Versuch durch längeres Kochen einer abs. ätherischen Lösung mit Phosphorpentoxyd zum Furazan zu kommen.

Der Weg über die Dibenzoylverbindung führte auch nicht zum Ziele. Weder beim Kochen mit Sodalösung noch beim Stehenlassen mit kalter Natronlauge, noch beim Erhitzen mit Alkohol im Rohr entstand das Furazan. Teils wurde Dioxim zurückgewonnen, teils bildeten sich die Spaltungsprodukte, in der Hauptsache Salicylsäure.

Cumarandioximsuperoxyd.



$C_8H_4O_3N_2$

1 gr Diisonitrosocumaran wurde in 200 ccm abs. Äther suspendiert und mit etwas weniger als der theoretisch notwendigen Menge, mit 0,65 gr Stickstofftetroxyd versetzt. Bei öfterem Umschwenken ging das Dioxim bald in Lösung. Nach sechsstündigem Stehen wurde dieselbe einigemale mit dünner Natronlauge zur Entfernung des Dioxims und der Stickoxyde ausgeschüttelt und mit Wasser nachgewaschen. Beim Abdunsten des Äthers hinterblieb eine zähe, ölige Masse, aus der nichts zu isolieren war.

Ein zweiter Versuch wurde nicht angestellt, sondern die Methode von Ponzio angewandt, der β-Benzildioxim, in überschüssigem Alkali gelöst, mittels Natriumhypochloritlösung, ebenfalls im Ueberschuss, oxydierte, wobei das Superoxyd sofort in der Kälte ausfiel.

Unter den gleichen Bedingungen wurden 3.5 gr Dioxim in 50 gr 10%iger Natronlauge gelöst, und und eine Natriumhypochloritlösung zugesetzt, die aus 225 gr einer 10%igen Natronlauge durch Einleiten der theoretischen Menge Chlor gewonnen wurde. Beim Zusammengiessen entstand unter Erwärmung eine grüne Färbung, die augenblicklich in rotbraun umschlug. Nach einem Tage war der Geruch nach Chlor verschwunden, und die Flüssigkeit vollkommen klar. Ausgeäthert hinterliess der Auszug nach dem Abdunsten nichts; Superoxyd war also nicht entstanden. Die alkalische Flüssigkeit enthielt neben wenig Dioxim die bekannten Spaltungsprodukte.

Zu einem neuen Versuche wurde Natriumhydroxyd und unterchlorigsaures Natrium in molekularer Menge angewandt, wobei ein geringer Erfolg zu constatieren war.

2 gr Dioxim wurde mit Hilfe von 0.9 gr Natronhydrat in 30 ccm Wasser gelöst und mit 42.5 ccm einer 2%igen Natriumhypochloritlösung (= 0.85 gr ClONa) vermischt. Unter starker Erwärmung nahm die Flüssigkeit eine rote Farbe an, und nach längerer Zeit schieden sich an der Oberfläche weisse Flocken ab. Nach 24stündigem Stehen wurde nach Zusatz von wenig Natronlauge ausgeäthert, der Äther mit Kohle gekocht und aus dem Filtrat abgedunstet. Der Rückstand bestand aus einigen schmutzigweissen Nädelchen, deren Menge eben zu einer ungenauen Schmelzpunktnahme hinreichte. Sie schmolzen ungefähr bei 100°.

Verhältnismässig mehr Erfolg wurde mit rotem Blutlaugensalz als Oxydationsmittel erzielt. Doch ging die Ausbeute niemals über 1.5 % hinaus.

Bei Anwendung von:

Dioxim	Natronhydrat	Ferricyankalium	Ausbeute
10 Gramm	5 Gramm	40 Gramm	—
„	15 „	„	1.3 %
„	20 „	„	1.5 %
„	30 „	„	1.1 %
„	40 „	„	0.5 %

10 gr Dioxim und 20 gr Natriumhydroxyd wurden in 200 ccm Wasser gelöst, und eine Lösung von 40 gr Ferricyankalium in 200 ccm Wasser unter Kühlung tropfenweise zugesetzt, wobei anfangs Grünfärbung eintrat. Die Flüssigkeit trübte sich allmählich, und es schieden sich glitzernde Kryställchen ab. Nach dreitägigem Stehen wurden dieselben der Flüssigkeit mit Äther entzogen, der Äther verdunstet, und der Rückstand aus verdünntem Alkohol einigemal umkrystallisiert. Kleine, derbe, weisse Nadeln vom Schmp. 103°.

0.1232 Substanz gaben 0.2462 CO_2 und 0.0306 H_2O

berechnet: 54.51 % C 2.29 % H

gefunden: 54.5 % C 2.78 % H

0.0944 Substanz gaben 12.8 ccm N bei 10° und 755 mm

berechnet: 15.95 % N

gefunden: 16.25 % N

Das Superoxyd ist in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol, Eisessig leicht löslich, schwer in Ligroïn, unlöslich in Wasser und Natronlauge.

Conc. Schwefelsäure löst es ohne Färbung.

Da das Cumarandioximsuperoxyd gewissermassen gegen Natronlauge beständig ist, interessierte es dem Verbleib der Hauptmenge der angewandten Substanz nachzuforschen. Das Ergebnis war das übliche; neben wenig unverändertem Dioxim wurde o-Oxybenzoylameisensäure, Salicyldehyd, durch den Geruch, und in der Hauptsache Salicylsäure nachgewiesen.

Während also das Alkali kaum die Oxydation durch Ferricyankalium unterstützt, fasst es das Molekül an anderer Stelle unter Zerreissung seiner Struktur.

Die Ausbeute betrug im günstigsten Falle 1.5 %. Später jedoch wurde nach einem anderen Verfahren, das die Darstellung des Furazans bezweckte, das Superoxyd in 10 %iger Ausbeute gewonnen.

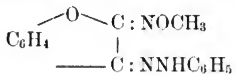
2 gr Dioxim wurden in 60 gr Chloroform suspendiert und nach und nach mit 5 gr Phosphorpentachlorid versetzt. Das Gemisch wurde zwei Stunden rückfliessend gekocht, wobei sich das Dioxim unter Gelbfärbung der Flüssigkeit löste. Zur Beseitigung des Ueberschusses an Phosphorpentachlorid und des ev. gebildeten Phosphoroxychlorides wurde die Chloroformlösung einige Male mit Wasser, dann zur Entfernung unveränderten Dioxims, mit verdünnter Lauge geschüttelt, nachher mit Wasser gewaschen und das Chloroform verjagt.

Der nochmals mit wenig Natronlauge digerierte Rückstand, wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Kleine, weisse Nadeln Schmp. 103°.

Eine Mischprobe mit dem vorher gewonnenen Material schmolz bei 102°.

Das Phosphorpentachlorid hatte nicht wasserentziehend, sondern oxydierend gewirkt unter Zerfall in Phosphortrichlorid und Chlor.

Cumaran-2-1-phenylhydrazoximmethyläther.



$C_{15}H_{13}O_2N_3$

Kahlert hatte zur Charakterisierung des Oximidocumaranons dessen Phenylhydrazon dargestellt. Zwecks Überführung desselben in das Osotriazol wurde es nach seinen Angaben bereitet; gleichzeitig wurden einige Derivate hergestellt.

1 gr Hydrazoxim wurde in der Wärme in 40 ccm Wasser, das die molekulare Menge (= 0.16 gr) Natriumhydroxyd enthielt, gelöst und das Filtrat mit 0.5 gr Dimethylsulfat geschüttelt. Sofort entstand ein roter, fester Niederschlag. Aus Alkohol umkrystallisiert wurden gelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schm. 101° erhalten.

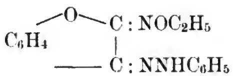
0.1600 Substanz gaben 21.2 ccm N bei 14° und 752 mm

berechnet: 15.76 % N
gefunden: 15.59 % N

Die Verbindung ist in fast allen organischen Lösungsmitteln leicht, in Ligroïn schwerer löslich, unlöslich in Wasser und Natronlauge.

Conc. Schwefelsäure wird rotbraun, später gelbbraun gefärbt.

Cumaran-2-1-phenylhydrazoximäthyläther.



$C_{16}\ H_{15}\ O_2\ N_3$

1 gr Hydrazoxim und 0.16 gr Natriumhydroxyd wurden in der Wärme in 50 ccm 20%igen Alkohols gelöst und unter Schütteln mit der molekularen Menge (= 0.55 gr) Diäthylsulfat versetzt. Es schied sich schnell ein rotes Öl ab, das mit Äther aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde einige Zeit mit Ammoniakflüssigkeit geschüttelt. Nach Verjagen des Äthers blieb ein rotbraunes Öl zurück, das in eine Kältemischung gestellt beim Reiben mit einem Glasstabe zu einer gelben Masse erstarrte. In nicht zu wenig heissem Alkohol gelöst fallen beim Erkalten bräunlichgelbe, dünne Nadeln aus vom Schmp. 95°.

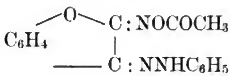
0.1274 Substanz gaben 16.2 ccm N bei 19° und 763 mm

berechnet: 14.98 % N

gefunden: 14.92 % N

Die Löslichkeit ist die gleiche wie die der Methylverbindung, ebenso wird conc. Schwefelsäure gefärbt.

Cumaran-2-1-phenylhydrazoximacetylester.



$C_{16} H_{13} O_3 N_3$

1 gr Hydrazoxim und 0.16 gr Natriumhydroxyd wurden mit Hilfe geringer Menge Alkohol in 30 ccm Wasser gelöst und das Filtrat mit 0.45 Essigsäureanhydrid kräftig geschüttelt. Aus der vorübergehend klaren Lösung schieden sich bald rotbraune Flocken ab, die aus Ligroïn umkrystallisiert gelbbraune Nadeln bilden mit Schmp. 115°—116° u. Zers.

0.1838 Substanz gaben 21.8 N bei 15° und 762 mm

berechnet: 14.27 % N

gefunden: 14.1 % N

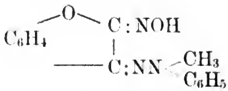
Die Krystalle lösen sich, allerdings noch leichter, wie die Methylverbindung. In Natronlauge sind sie unlöslich, sodass die Acetylgruppe in die Oximgruppe eingetreten sein muss.

Bei den Krystallisationsversuchen aus Alkohol, noch mehr aus Eisessig und Chloroform, verschmierten die Krystalle.

Übergiesst man einige derselben mit conc. Schwefelsäure, dann färben sie sich braunrot, gehen jedoch augenblicklich mit grasgrüner Farbe in Lösung. Diese Farbe, längere Zeit beständig, verblasst allmählich und macht einem missfarbigen Braun Platz. Setzt man zu der grünen Lösung einige Tropfen Wasser, dann schlägt die Farbe sofort in Braun um, bei mehr Wasser tritt Trübung und Abscheidung eines braunen Pulvers ein.

Die gleiche Verbindung wurde erhalten bei Einwirkung von Phenylhydrazin auf eine heisse Lösung des Oximidocumaranonacetylesters.

Cumaran-2-1-methylphenylhydrazoxim.



$O_{15}H_{13}O_2N_3$

2 gr Oximidocumaranon wurden in 150 ccm kochendem Wasser gelöst, und eine Lösung von 2 gr α-Methylphenylhydrazin in 15 ccm Eisessig zugesetzt. Die Flüssigkeit färbte sich rot und blieb in der Hitze klar. Beim Erkalten schieden sich rote Flocken ab. Aus Chloroform unter Zusatz von Ligroïn krystallisieren kleine, rote Nadeln vom Schmp. 162° u. Zers.

0.1274 Substanz gaben 16.4 ccm N bei 12° und 769 mm

berechnet: 15.76 % N

gefunden: 15.6 % N

In Ligroïn schwer, in den anderen organischen Lösungsmitteln und Natronlauge leicht löslich, unlöslich in kaltem Wasser.

Diese Verbindung ist isomer mit dem Cumaran-2-1-phenylhydrazoximmethyläther vom Schmp. 101°.

Nach v. Pechmann [A. 262. 305] geben alle Hydrazoxime mit der Gruppierung : $NN<^{CH_3}_{C_6H_5}$ mit verd. Schwefelsäure und Natriumnitrit eine kirschrote Farbe, monophenyl- und diphenylhydrazoxime nicht.

Ebenso entsteht eine rote Farbe in conc. Schwefelsäure mit Eisenchlorid.

Obige Verbindung färbt conc. Schwefelsäure rotbraun; auf Zusatz eines Körnchens Natriumnitrit wird die Farbe grün, dann tiefblau, die nach längerer Zeit durch violett in rot übergeht.

Verdünnte Schwefelsäure nebst einem Körnchen Natriumnitrit gibt eine blauviolette Farbe, die bald über rotviolett, bordeauxrot in kirschrot umschlägt.

Etwas Substanz färbt conc. Schwefelsäure und wenig Eisenchloridlösung erst grün, dann blau; diese Färbung weicht erst beim Verdünnen mit wenig Wasser einer roten Farbe.

Versuche zur Darstellung des Cumaranphenylosotriazols.

1 gr Cumaran-2-1-phenylhydrazoxim wurde in 10 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei die Farbe der Lösung aus hellbraun in Braunrot überging. Das Gemisch wurde in Sodalösung eingegossen, und diese mit Chloroform ausgezogen. Der Rückstand des Extraktes war nicht einheitlicher Natur, teils krystallinisch, teils zäh-ölig. Es wurde fünf Stunden mit Sodalösung am Rückflusskühler gekocht, u. das ev. gebildete Osotriazol mit Wasserdämpfen überzutreiben versucht. Im Destillat befanden sich nur Spuren gelber Flocken, deren Menge zur Schmelzpunktsbestimmung nicht hinreichte. Der Rückstand war in der siedenden Soda-

lösung geschmolzen und erstarrte beim Erkalten. Auf Thon zerrieben schmolz die Masse bei 95°—100°. Dieselbe war aus den verschiedensten Lösungsmitteln nicht rein zu erhalten.

Zu einem zweiten Versuche wurde vorerst die Acetylverbindung, nicht darüber wegarbeitend, isoliert, wie vorher beschrieben wurde.

1 gr Cumaran-2-1-phenylhydrazoximacetylester wurde mit 2 gr Soda innig gemischt in 40 ccm Wasser 24 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einer halben Stunde begann eine lebhafte Kohlensäureentwicklung, im Kolben machte sich ein Geruch nach Anilin und Blausäure bemerkbar. Nach einer Stunde fing die Verbindung an zu schmelzen und auf der Oberfläche schwimmend an der Gefässwandung emporzukriechen. Nach drei Stunden sank die breiige Masse zu Boden und war nach zehn Stunden zu einem harten, schwarzen Kuchen erstarrt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther ausgezogen, die wässrige Flüssigkeit auf Essigsäure untersucht, um zu sehen, ob die Abspaltung in gewünschtem Sinne erfolgt war. In dem Rückstande liess sich sowohl mittels der Essigester- als auch mittels der Kakodylreaktion Essigsäure nachweisen.

Der ätherische Auszug wurde mit Tierkohle gekocht. Nach dem Abdunsten des Äthers blieb ein rotbraunes Öl zurück, das nach längerer Zeit teils erstarrte. In Chloroform gelöst schied Ligroïn gelbe Flocken ab, die weder aus Alkohol noch aus Chloroform krystallisierten, sondern als glasiger Rückstand

bei völligem Abdunsten restierten. Der Schmelzpunkt lag bei 108°—115°. Unverändeter Acetylester ist es nicht, da conc. Schwefelsäure nicht grün gefärbt wurde.

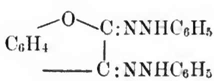
Das durch Ligroïn nicht Gefällte, also in der Chloroform-Ligroïnmischung Gelöste, war eine nicht zu reinigende halbfeste, ölige Masse.

Ein Erfolg war auch nicht zu erzielen durch Erhitzen von Cumaran-2-1-phenylhydrazoxim in Chloroform mit Phosphorpentachlorid.

Am meisten Aussicht versprach noch der Versuch über Cumaran-2-1-methylphenylhydrazoxim zum Osotriazol zu gelangen.

1 gr der Verbindung wurde mit 2.5 gr Essigsäureanhydrid eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Der Ueberschuss des Essigsäureanhydrids wurde nach dem Eingiessen in Wasser durch Natriumcarbonat zerstört, und die Flüssigkeit ausgeäthert. Der Äther hinterliess ein braunrotes Öl, das teils erstarrte; der flüssigbleibende Teil widerstand allen Krystallisationsversuchen. Da ein Körper eigner Natur nicht zu erhalten war, wurde von weiteren Versuchen zur Erlangung eines Osotriazols Abstand genommen.

Cumaranphenylosazon.



$C_{20}H_{16}ON_4$

Dieses Osazon hatte Hugo erhalten durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf 1-Nitro-2-Diäthoxycumaran neben einem Körper von 173°.

Zum gleichen Osazon gelangte ich, ausgehend von Cumaran-2-1-phenylhydrazoxim, beim Behandeln mit überschüssigem Phenylhydrazin.

1 gr des Hydrazoxims wurde mit 5 gr Phenylhydrazin in 15 ccm Eisessig fünf Stunden zum gelinden Sieden erhitzt. Beim Erkalten schieden sich aus der rotbraunen Flüssigeit Krystalle ab. Die Lösung wurde noch heiss in kochendes Wasser gegossen, wobei eine braune, schlüpfrige Masse ausfiel. Diese wurde zur Beseitigung von Nebenprodukten dreimal mit wenig heissem Alkohol ausgezogen, und der gelbe Rückstand in viel kochendem Alkohol gelöst. Beim Erhalten schieden sich kleine, wollig verfilzte, gelbe Nadeln vom Schmp. 204° ab.

0.0786 Substanz gaben 11.7 ccm N bei 20° und 761 mm.

berechnet: 17.11 % N

gefunden: 17.37 % N

In Alkohol schwer, sehr schwer in Ligroïn löslich, leicht in den andern gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Conc. Schwefelsäure wird durch einige Nädelchen dunkelrot gefärbt.

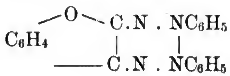
Dass in der Verbindung ein Osazon vorliegt, wurde mittels der v. Pechmann'schen Osazonreaktion nachgewiesen: Einige Kryställchen mit einem Tropfen Alkohol benetzt und mit wenig Eisenchloridlösung schwach erwärmt wurden nach dem Erkalten mit

Äther durchschüttelt, wobei derselbe eine rotbraune Farbe annahm.

Die Ausbeute an reinem Osazon ist gering und betrug im günstigsten Falle 10 %.

Durch Einwirkung von Luft und Licht färbten sich die Krystalle dunkler; beim längeren Kochen mit Alkohol scheint geringe Zersetzung einzutreten, da die gelbe Farbe der Lösung mehr und mehr einer roten Platz macht.

Cumarandiphenylosotetrazon.



$C_{20}\,H_{14}\,ON_4$

1 gr Osazon wurde in einer Lösung von 3 gr Kaliumdichromat in 10 gr Essigsäure und 30 ccm Wasser suspendiert, und das Gemisch fünf Stunden auf lebhaft siedendem Wasserbade erhitzt. Das Osazon färbte sich allmählich dunkler. Abfiltriert blieben auf dem Filter rotbraune Flocken, die in heissem Alkohol gelöst wurden. Die erhaltenen Nadeln wurden in kaltem Chloroform gelöst, und diese Lösung mit Alkohol versetzt. Beim freiwilligen Abdunsten schied sich die Verbindung ab in Form kleiner, derber, blauschwarzer Nadeln, die grünlichblau schillern, rot durchscheinend sind, zerrieben ein rotbraunes Pulver bilden und bei 164° schmelzen. Bei weiterer Einwirkung von Kaliumdichromat blieb der Schmelzpunkt unverändert.

0.1278 Substanz gaben 17.8 ccm N bei 12° und 783 mm

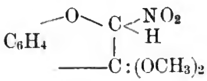
berechnet: 17.21 % N

gefunden: 17.19 % N

Sehr leicht löslich in Chloroform und Eisessig, leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroïn. Alle Lösungen besitzen rotbraune Farbe. In Wasser und Natronlauge unlöslich. In Phenylhydrazin ist die Verbindung ebenfalls mit rotbrauner Farbe löslich. Wird diese Lösung erwärmt, dann färbt sie sich unter Aufschäumen hellgelb, und auf Zusatz von wenig Alkohol scheiden sich gelbe Krystalle ab vom Schmp. 204°: Es ist regeneriertes Osazon.

Wird ein Nädelchen des Osotetrazons in conc. Schwefelsäure eingetragen, dann färbt sich diese rotbraun, doch im nächsten Augenblick über violett umschlagend tief kornblumenblau. Diese Farbe ist sehr beständig; allmählich beginnt sich die Säure vom Rande her violettrot zu färben, schliesslich mattrot unter Abscheidung eines braunen Pulvers. Wird die blaugefärbte Säure mit wenig bis gleich viel Wasser verdünnt, dann geht die Färbung sofort in violett, zuletzt in rot über.

1-Nitro-2-Dimethoxycumaran.



$C_{10}H_{11}O_5N$

Das analoge, ölige Äthylacetal hatte Hugo schon hergestellt.

5 gr Nitrobromcumaron wurden in 45 gr siedendem Methylalkohol gelöst und durch Schütteln bis zum Erkalten in feinen Nädelchen abgeschieden. In diese Suspension wurde eine Lösung von 5 gr Natrium in 45 gr Methylalkohol eingegossen. Unter Erwärmung und Rotfärbung der Flüssigkeit ging, besonders beim öfteren Umschütteln, alles Nitrobromcumaron in kurzer Zeit in Lösung. Nach 24 Stunden war keine Ausscheidung erfolgt. Es wurde mit 750 ccm Wasser verdünnt, durch Asbest filtriert, und das Filtrat mit Kohlensäure gesättigt. Gegen Ende der Sättigung begannen sich gelbliche Krystalle abzuscheiden. Dieselben wurden in Äther aufgenommen, der Auszug mit Tierkohle gekocht, und das Filtrat der freiwilligen Verdunstung überlassen. So schied sich die Verbindung in grossen, dicken prismatischen Tafeln ab. Nochmals in siedendem Ligroïn gelöst krystallisieren beim Erkalten lange, derbe, glänzende, farblose Nadeln vom Schmp. 74°.

0.1882 Substanz gaben 0.3658 CO_2 und 0.0828 H_2O.

berechnet: 53.3 % C 4.92 % H

gefunden: 53.01 % C 4.92 % H

0.1666 Substanz gaben 8.6 ccm N bei 11° und 779 mm.

berechnet: 6.24 % N

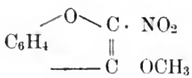
gefunden: 6.36 % N

In allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Ligroïn schwer, unlöslich in Wasser und verdünnter Natronlauge. In alkoholischem Kali ist die Verbindung unter Bildung des Natriumsalzes löslich; aus dieser Lösung wird sie nach dem Ver-

dünnen mit Wasser durch Kohlensäure wieder abgeschieden, während durch Mineralsäuren Nitromethoxycumaron entsteht.

Werden einige Krystalle mit conc. Schwefelsäure übergossen, dann färben sie sich rot und gehen mit gelber Farbe in Lösung.

Nitromethoxycumaron.



$C_9H_7O_4N$

Unter den gleichen Bedingungen wie beim Nitrodimethoxycumaran wurde eine Lösung von Nitrobromcumaron in Natriummethylat bereitet. Nach 24stündigem Stehen wurde mit Wasser verdünnt, filtriert und mit Salzsäure angesäuert. Die entstehende Trübung verdichtete sich beim Umrühren zu gelblichen Krystallen. Sie wurden mit Äther entzogen, der ätherische Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Wenig gelbliche, kleine Blättchen, bei langsamer Krystallisation Nädelchen vom Schmp. 119°.

0.1708 Substanz gaben 0.3526 CO_2 und 0.0578 H_2O

berechnet: 55.93 % C 3.65 % H

gefunden: 56.3 % C 3.79 % H

0.2146 Substanz gaben 12.8 ccm N bei 11° u. 784 mm.

berechnet: 7.27 % N

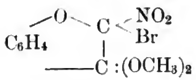
gefunden: 7.4 % N

In allen organischen Lösungsmitteln löslich, schwerer in Alkohol und Ligroïn, unlöslich in

Wasser und Natronlauge. In methylalkoholischem Kali langsam löslich. Nach dem Verdünnen mit Wasser fällt es durch Mineralsäure wieder aus; leitet man dagegen Kohlensäure ein, so wird das Acetal abgeschieden. Es beruht dies darauf, dass Nitromethoxycumaron ein Molekül Natriummethylat addiert.

In conc. Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit gelber Farbe auf.

Bromnitrodimethoxycumaran.



$C_{10}H_{10}O_5NBr$

Die wie bei Nitrodimethoxycumaran erhaltene Lösung des Natriumsalzes wurde mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und solange mit Bromwasser versetzt, bis der Geruch des Broms bestehen blieb. Die Reaktion machte sich durch starke Erwärmung bemerkbar, gleichzeitig entstand ein amorpher Niederschlag, der erst aus Alkohol, dann aus Chloroform unter vorsichtigem Zusatz von Ligroïn umkrystallisiert wurde. Durchsichtige, farblose, derbe Prismen. Schmp. 74°.

0.1432 Substanz gaben 0.089 Ag Br

berechnet: 26.3 % Br

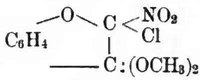
gefunden: 26.45 % Br

In Ligroïn schwer, in andern organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Conc. Schwefelsäure löst die Verbindung mit gelber Farbe.

Die Acetalgruppe ist nicht verseifbar.

Chlornitrodimethoxycumaran.



$C_{10}H_{10}O_5NCl$

In gleicher Weise erhalten wie die Bromverbindung durch Einleiten von Chlor. Aus Chloroform-Ligroïn krystallisieren klare, derbe, farblose Prismen vom Schmp. 60°.

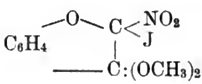
0.187 Substanz gaben 0.1068 AgCl

berechnet: 13.66 % Cl

gefunden: 14.12 % Cl

Die Eigenschaften sind die gleichen wie die der Bromverbindung.

Jodnitrodimethoxycumaran.



$C_{10}H_{10}O_5NJ$

Beim Vermischen der Lösung von aci-Nitrodimethoxycumaran-Natrium mit Jodjodkaliumlösung fällt die Jodverbindung aus. In heissem Ligroïn gelöst, scheidet sie sich beim Erkalten in fast weissen, wenig gelblichen Blättchen ab mit dem Schmp. 97°.

0.1738 Substanz gaben 0.1172 AgJ
berechnet: 36.16 % J
gefunden: 36.45 % J

In allen organischen Lösungsmitteln ausser Ligroïn leicht löslich.

Conc. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, beim Erhitzen entweichen Joddämpfe.

Ebenfalls beim trockenen Erhitzen wird Jod frei. Die Verbindung ist nicht so beständig, wie die entsprechenden Chlor- und Bromderivate. Beim längeren Liegen am Licht färben sich die Krystalle dunkler.

Aufspaltung von Bromnitrodimethoxycumaran durch alkoholisches Kali.

Es wurde von dem Gedanken ausgegangen, das Bromatom mit der berechneten Menge Natriumalkoholat in Wechselwirkung zu bringen. Verschiedene Versuche in wechselnden Verdünnungen schlugen fehl, bedingt durch das feste Haften des Halogens am Kohlenstoff. Bei einem Überschuss von alkoholischem Kali wurde wohl das Brom ersetzt, doch blieb die Reaktion nicht dabei stehen, sondern es trat hauptsächlich eine Sprengung des Ringes ein.

5 gr Bromnitrodimethoxycumaran gelöst in wenig Alkohol wurde in eine filtrierte, absolut alkoholische Kalilösung (1+5) von 75 gr eingegossen. Die Mischung blieb klar, auch bei längerer Einwirkung in der Kälte ist eine Reaktion nicht wahr-

zunehmen. Rückfliessend auf dem Wasserbade erhitzt, färbte sich die Lösung gelb und begann sich zu trüben. Nach zehn Minuten hatte sich ein weisses Pulver abgeschieden, dessen Menge nach einstündigem Erhitzen nicht mehr zunahm. Abfiltriert wurde der weisse Rückstand als anorganisch charakterisiert. Er ist in Wasser leicht löslich. Mittels Diphenylamin und Jodkaliumstärke wurde salpetrige Säure, mittels Silbernitrat und Chlorwasser wurde Brom nachgewiesen, sodass ein Gemisch von salpetrigsaurem Kalium und Bromkalium vorlag.

Das alkoholische Filtrat wurde mit Wasser verdünnt, der Alkohol durch Erwärmen auf dem Wasserbade grösstenteils verjagt, und die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Äther ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug enthielt nur minimale Mengen eines Öles.

Durch Einleiten von Kohlensäure wurde das Alkali abgestumpft und die Sodalösung ausgeäthert. Zwischen wässriger und ätherischer Lösung, in der Berührungszone, schwammen gelbe, kleine Flocken, die äusserst schwer und nach häufigem Extrahieren vom Äther aufgenommen wurden. Beim Verjagen des Äthers blieb ein teils öliger Rückstand; derselbe wurde mit wenig heissem Alkohol behandelt, wobei gelbe, amorphe Teilchen ungelöst blieben, die bei 274° schmolzen. Der Schmelzpunkt stieg nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform-Eisessig auf 276°. Diese gelben feinen Nädelchen erwiesen sich gemäss Mischprobe, deren Schmelzpunkt auch bei 276° lag,

als identisch mit dem Produkt, welches Hugo aus Nitroäthoxycumaron durch Einwirkung von Eisessig-Schwefelsäure erhalten hatte. Dieselben lösen sich in conc. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe, fallen aber beim Eingiessen in Wasser unverändert wieder aus. In allen organischen Lösungsmitteln sind sie schwer löslich, leicht löslich in einer Mischung von Eisessig und conc. Salzsäure. Wird diese Lösung mit Natronlauge versetzt, dann schlägt die gelbe Farbe in ein Rot von eigenartigem Tone um.

Aus obigem alkoholischen Auszuge krystallisierten beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels gelbliche, kleine Nädelchen vom Schmp. 119°: Nitromethoxycumaron. Nach völligem Abdunsten des Alkoholes blieb ein helles Öl zurück von phenolartigem Geruch, doch war dessen Menge zu einer Untersuchung zu gering. In Wasser suspendiert entsteht durch einen Tropfen Eisenchloridlösung Violett-Färbung.

Die Sodalösung wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand des Auszuges war ein Öl, das in einer Kältemischung beim Reiben mit einem Glasstabe erstarrte. Der Krystallbrei wurde mit kaltem Wasser behandelt und der Rest in heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten schieden sich lange, weisse Nadeln ab vom Schmp. 156°: Salicylsäure. Aus dem kalten, gelbgefärbten Auszuge krystallisierten erst lange Nadeln von Salicylsäure, bei fast völligem Verdunsten des Wassers gelbe Rosetten, die durch Reaktion und durch Über-

führung in das Oxim als o-Oxybenzoylameisensäure gekennzeichnet wurden.

Versuche zur Darstellung von Bromnitrocumaranon.

Die Versuche zur Darstellung des Ketons schlugen alle fehl. Weder durch Salzsäure noch durch Schwefelsäure unter den mannigfaltigsten Bedingungen wurde der Zweck erreicht.

Folgende Tabelle enthält die angestellten Versuche:

Benutzte Säure.	Temperatur u. Dauer der Einwirkung.	Resultat.
Conc. Salzsäure	kalt 1 Std. geschüttelt	teils unverändert, teils aufgespalten. Je länger die Einwirkung, desto mehr Spaltungsprodukte
„	„ 2 „ „	
„	„ 4 „ „	
„	„ 6 „ „	
„	bei 70° und 15 Minuten	ohne Einwirkung.
„	eine Minute gelinde gekocht	
„	1/4 Std. gelinde gekocht	hauptsächlich gespalten
Schwefelsäure 75%	kalt 1/4 Std. geschüttelt	ohne Einwirkung
„ 96%	„ 1 Min. „	
„ 96%	„ 1/4 Std. „	vollkommen gespalten unt. Entwicklung nitroser Gase.

Versuche, das Brom im Bromnitrodimethoxycumaran durch die Nitrogruppe zu ersetzen.

Das Bromnitroacetal wurde in Eisessiglösung mit der vierfach molekularen Menge Natriumnitrit gekocht, doch ohne irgendwelche Einwirkung.

Ein Erfolg mit Silbernitrit sowohl in alkalischer als auch in Xylollösung bei je 24stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade oder im Rohr bei 100° und bei 150° war nicht zu erzielen.

In rauchender Salpetersäure löste sich die Bromnitroverbindung unter schwacher Erwärmung ohne Gasentwicklung auf. Das Reagierglas wurde einige Sekunden in kochendes Wasser getaucht, und der Inhalt in wenig kaltes Wasser gegossen, wobei weisse Flocken ausfielen. Dieselben krystallisierten, in Alkohol gelöst, in weissen Nädelchen vom Schmp. 228°, die in heissem Wasser leicht löslich sind. Die erkaltete Lösung wird durch Eisenchlorid blutrot gefärbt.

Der erhaltene Körper ist 5-Nitrosalicylsäure oder Anilsäure, da sie auch aus Isatin bezw. Indigo durch Einwirkung von Salpetersäure entsteht. Die gleiche Säure erhielten Stoermer und Richter beim Nitrieren des Cumarons neben Nitrocumaron.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Nitrodimethoxycumaran.

Hugo hatte bei der Einwirkung von 3 Molekülen Phenylhydrazin auf ein Molekül Nitrodiäthoxycumaran in heisser Alkohol-Essigsäuremischung neben Cumaran-

phenylosazon eine Verbindung erhalten, deren Constitution nicht aufgeklärt wurde. Ich gedachte durch die gleiche Behandlung des Methylacetals denselben bezw. einen analogen Körper herzustellen, und dessen Aufklärung in Angriff zu nehmen.

Ein Ersatz der Acetalgruppe durch den Phenylhydrazinrest war bei Anwendung molekularer Mengen in Alkohol-Essigsäure nicht zu erreichen; ein Einwirkenlassen von 3 Molekülen Phenylhydrazin bei $^1/_4$-stündigem Erhitzen war ebenso erfolglos. In beiden Fällen wurde das Ausgangsmaterial wiedergewonnen, weshalb mit einem grossen Überschusse an Phenylhydrazin gearbeitet und als Lösungsmittel nur Essigsäure angewandt wurde.

1 gr Nitrodimethoxycumaran und 2.8 gr Phenylhydrazin (= 6 Mol.) gelöst in 15 ccm Eisessig wurden eine Stunde auf freier Flamme zum gelinden Sieden erhitzt, wobei sich die Flüssigkeit rot färbte. Beim Erkalten erfolgte keine Abscheidung. In Wasser gegossen fiel ein braunes Öl aus, das nach Zusatz von Essigsäure beim Umrühren zu gelben Massen erstarrte. Dieselben wurden mit Wasser ausgekocht und aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Beim Erkalten fielen lange, dünne, glänzende, gelbrote Nadeln aus, die nach nochmaligem Reinigen bei 173° schmolzen. Das erste alkoholische Filtrat (es musste nach Hugo das Osazon enthalten) wurde mit Wasser verdünnt, wobei eine gelbe Trübung eintrat. Um die Abscheidung zusammenzuballen, wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade erhitzt. Es setzten sieh braune Öl-

tropfen zu Boden, die nach Verjagen des Alkohols beim Erkalten und Schütteln fest wurden. In Ligroïn mit Tierkohle gekocht wurden aus dem Filtrat lange, weisse Nadeln vom Schmp. 74° gewonnen, also unverändertes Ausgangsmaterial. Das Osazon war nicht entstanden.

Obige Verbindung von 173° ist identisch mit der von Hugo erhaltenen; ein Gemisch beider schmolz ebenfalls bei 173°. Es sind feine, lange, lichtbrechende gelbrote Nadeln, löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig, schwer in Äther und Alkohol, unlöslich in Ligroïn und Wasser. Gegen kochende, rauchende Salzsäure ist die Verbindung ausserordentlich beständig und bleibt selbst nach $^1/_4$-stündigem Erhitzen unverändert. In conc. Schwefelsäure ist sie mit dunkelroter Farbe löslich, fällt jedoch beim Verdünnen mit Wasser gemäss Schmelzpunkt ohne Änderung aus. Heisse conc. Schwefelsäure zerstört das Molekül unter Entfärbung, mit Wasser verdünnt entsteht kein Niederschlag. In verdünnter Natronlauge lösen sich die Krystalle, besonders beim Erwärmen, vollkommen auf, entgegen der Angabe von Hugo. Beim Erkalten scheiden sich feine, glitzernde Nädelchen, wahrscheinlich das Natriumsalz, aus, dessen Bildung sich beim Anreiben der Verbindung mit kalter Natronlauge durch ein gallertartiges Aufquellen kundgiebt. Aus der alkalischen Lösung wird sie durch Mineralsäuren, auch schon durch Kohlensäure wieder abgeschieden. Die gleiche Beständigkeit wie gegen Säuren zeigt der Körper auch gegen Alkalien. Nach sieben-

ständigem Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge wurde sie nach dem Verdünnen mit Wasser durch Zusatz von Schwefelsäure zurückgewonnen. Auch gegen Oxydations- und Reduktionsmittel erweist sie sich sehr beständig.

Phenylhydrazin wirkt bei weiterem Kochen in essigsaurer Lösung nicht mehr ein.

Hugo's Analysenresultate sind folgende:

gefunden:	9.7 % N	67.28 % C	5.25 % H
	—	67.19 % C	5.24 % H

Meine Analysen lieferten folgende Werte:

0.1608 Substanz gaben 14.2 ccm N bei 12° u. 770 mm
0.1148 „ „ 10.2 ccm N bei 9° u. 767 mm
0.1174 „ „ 10.8 ccm N bei 9° u. 751 mm

gefunden: 10.72 % N 10.86 % N 10.9 % N.

0.1562 Substanz gaben 0.3714 CO_2 und 0.0572 H_2O
0.1226 „ „ 0.2928 CO_2 „ 0.0424 H_2O
0.1788 „ „ 0.4268 CO_2.

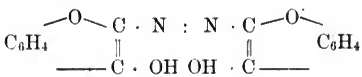
gefunden: 64.85 % C, 65.14 % C, 65.1 % C.
4.1 % H, 3.87 % H. —

Die Kohlenstoffbestimmung Nr. III wurde nach Messinger zur Controlle der beiden anderen ausgeführt. Bei dieser Analyse machte sich bei der Benetzung der Substanz mit der Chromsäure - Schwefelsäure eine heftige Reaktion bemerkbar, wobei sich die Säuremischung stark erwärmte, und die Luft energisch durch den Absorptionsapparat getrieben wurde. Ein Verlust an Kohlensäure hatte jedoch anscheinend nicht

stattgefunden, da erst nach dem Erwärmen der Oxydationsflüssigkeit Kohlensäure durch die Lauge verschluckt wurde.

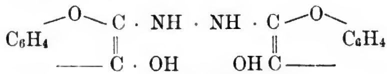
Aus meinen Analysen berechnet sich die empirische Formel $C_{16.2} H_{12.3} O_{3.8} N_{2.3}$ bezw. $C_{14.05} H_{10.24} O_{3.27} N_2$

Es war der Gedanke nicht von der Hand zu weisen, dass das Phenylhydrazin als solches nicht eingewirkt, sondern blos als Agens gedient hatte unter Bildung einer Azo- bezw. einer Hydrazoverbindung folgender Formel:



oder

$C_{16}H_{10}O_4N_2$



$C_{16}H_{12}O_4N_2$

Dieselben könnten entstanden sein aus Nitrodimethoxycumaran unter Abspaltung von Methylalkohol, Verseifung der Oxymethylgruppe und Reduktion der Nitrogruppe. Ein Analogon, die Reduktion der Nitrogruppe durch Phenylhydrazin, konnte allerdings in der Litteratur nicht gefunden werden.

Wenn einer der Körper entstanden wäre, dann musste derselbe ebenfalls durch Einwirkung von p-Tolylhydrazin oder von p-Bromphenylhydrazin auf Nitrodimethoxycumaran sich bilden.

1 gr Acetal und 3.5 gr p-Tolylhydrazin wurden in 15 ccm Essigsäure eine Stunde zum gelinden

Sieden erhitzt. In heisses Wasser gegossen schied sich ein gelbrotes Öl ab, das beim Erkalten und Umrühren in roten Klumpen erstarrte. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle wurden Nadeln erhalten, die der Verbindung von 173° im Aussehen gleich sind. In Alkohol etwas leichter löslich schmelzen sie bei 158°. Eine Mischprobe der beiden Verbindungen schmolz bei 140°.

0.1834 Substanz gaben 0.4486 CO_2 und 0.0736 H_2O
gefunden: 66.71 % C 4.49 % H

0.2066 Substanz gaben 18 ccm N bei 13° u. 762 mm
gefunden: 10.43 % N.

Da diese Resultate nicht allzuweit von dem Befunde der Analysen des Körpers 173° lagen, wurde auf Nitrodimethoxycumaran unter den gleichen Bedingungen wie oben p-Bromphenylhydrazin einwirken gelassen. Die Reaktionsflüssigkeit wurde in Wasser gegossen, und das beim längeren Stehen erstarrte Öl mit Wasser gekocht. Aus dem ersten Auszuge schieden sich beim Erkalten in reichlichem Maasse fast weisse Blättchen ab, welche halogenhaltig sind. Aus dem fünften und sechsten Auszuge krystallisierten halogenfreie, gelbliche Blättchen vom Schmp. 115°. Aus Alkohol umkrystallisiert stieg der Schmp. auf 119°. Es ist Nitromethoxycumaron, eine Mischprobe zeigte gleichen Schmelzpunkt. Obige halogenhaltige Krystalle schmolzen bei 161°. Es ist gemäss der Analyse p-Bromphenylacetylhydrazin, welches rein bei 167° schmelzen soll.

0.156 Substanz gaben 0.1258 AgBr
berechnet: 34.9 % Br
gefunden: 34.32 % Br

Das vom siedenden Wasser nicht Gelöste wurde in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schieden sich rotbraune, lange, glänzende Nadeln vom Schmp. 184° ab, die unter stürmischer Zersetzung schmelzen. Sie sind halogenhaltig. In Bezug auf Löslichkeit und Verhalten gegen conc. Schwefelsäure ist die Verbindung der analogen gleich. Die Ausbeute war sehr gering.

0.1204 Substanz gaben 0.0686 AgBr
gefunden: 24.25 % Br

Nach diesem Befunde sind die Formeln einer Azo- bzw. Hydrazoverbindung hinfällig.

Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen schien, dass die Nitrogruppe des Nitrodimethoxycumaran analog der Skraup'schen Chinolinsynthese oxydierend auf Phenylhydrazin gewirkt habe, dass also die Verbindung von 173° überhaupt kein Cumaronabkömmling sei, wurde versucht, ob ähnlich constituierte Nitrokörper unter gleichen Bedingungen auf Phenylhydrazin einwirken. Es wurde ω-Nitromethyl-Styrol gewählt. 2 gr desselben wurden mit 8 gr Phenylhydrazin in 30 ccm Eisessig gelöst, eine Stunde mit kleiner Flamme gekocht, mit Wasser verdünnt, und der gelbe Niederschlag abfiltriert. Dieser wurde zur Entfernung des gebildeten Acetylphenylhydrazins zweimal mit Wasser ausgekocht und einigemale aus Alkohol umkrystallisiert. Es schieden sich beim Erkalten lange,

derbe, glänzende, gelblichweisse Nadeln vom Schmp. 155° ab, die in weniger reinem Zustande sich an der Luft rot färbten.

0.1608 Substanz gaben 19.6 ccm N bei 17° u. 762 mm

gefunden: 14.39 % N

0.1732 Substanz gaben 0.5066 CO_2 und 0.0934 H_2O

gefunden: 79.77 % C, 6.03 % H

Aus den Werten der Analyse ergiebt sich die empirische Formel: $C_{13} H_{11.98} N_{2.05}$.

Bei Durchsicht der Litteratur zeigte sich, dass dieser Körper nichts anderes ist als das Phenylhydrazon des Benzaldehyds, dessen Schmp., zu 152.5° angegeben, nach spätern Untersuchungen 156° ist. Die Rotfärbung in nicht ganz reinem Zustande ist ebenfalls erwähnt. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure wird Benzaldehyd abgespalten, kenntlich am Geruch.

Das ω-Nitromethyl-Styrol ist also rückläufig gespalten worden in Benzaldehyd und Nitroäthan, wodurch es sich zum Verfolgen obigen Gedankens als nicht geeignet erwies.

Es wurde nun Nitrocumaron gewählt; doch war ein Erfolg im obigen Sinne nicht zu constatieren, Nitrocumaron wurde unverändert zurückerhalten.

Durch das Ausbleiben einer Reaktion ist es wahrscheinlich, dass in dem Körper 173° ein Cumaronderivat vorliegt. Festgestellt wurde es nach der Aufspaltung durch fünfstündiges Kochen mit alkoholischer Salzsäure durch den Nachweis der o-Oxybenzoylameisensäure.

Weitere Aufklärung konnte noch die Herstellung von Derivaten erbringen. Da die Verbindung in Ätzalkalien löslich, in Soda unlöslich ist, war wohl das Vorhandensein einer sauren Hydroxylgruppe anzunehmen. Dann mussten sowohl Alkyl- als auch Acylabkömmlinge darstellbar sein. Doch verliefen alle in dieser Hinsicht angestellten Bemühungen resultatlos. In alkalischer Lösung liessen sich aber Halogenderivate gewinnen, wodurch die Annahme einer Alkoholgruppe in der Reaktion hinfällig wurde.

Die Verbindung wurde in Natronlauge gelöst und mit Bromwasser im geringen Überschuss geschüttelt, wobei sich gelbe Flocken abschieden. Aus verdünntem Alkohol krystallisierten glänzende, goldgelbe Blättchen oder Nadeln vom Schmp. 119°, die in Natronlauge unlöslich, in Ligroïn schwer löslich sind, in allen andern organischen Lösungsmitteln sich leicht lösen.

0.1906 Substanz gaben 0.1096 AgBr
0.1718 „ „ 0.0978 AgBr
gefunden: 24.47 % Br, 24,23 % Br

Conc. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, die später in rot übergeht.

Auf gleiche Weise wurde das Chlorsubstitutionsprodukt bereitet, das aus verdünntem Alkohol in glänzenden, gelben Nadeln vom Schmp. 104° erhalten wurde. In Bezug auf Löslichkeit und gegen conc. Schwefelsäure verhält es sich wie die analoge Bromverbindung.

0.2572 Substanz gaben 0.1254 AgCl
gefunden: 12.06 % Cl.

Die entsprechende Jodverbindung war nicht zu fassen. Erklärlich ist dies durch die steigende Unbeständigkeit der Halogenverbindungen. Während das Chlorprodukt lange Zeit unverändert bleibt, bräunt sich die Bromverbindung, besonders beim Aufbewahren an der Luft, in kurzer Zeit.

Aus den Halogenderivaten lässt sich dass Molekular-Gewicht des Körpers 173° berechnen, in der Annahme, dass nur ein Atom Wasserstoff durch Chlor bezw. Brom ersetzt ist.

$$\frac{24.47 + 24.23}{2} : \left(100 - \frac{24.47 + 24.23}{2}\right) = 79.96 : x$$

$$12.06 : (100 - 12.06) = 35.453 : x_1$$

$$x = 248.5 + 1 = 249.5$$

$$x_1 = 258.5 + 1 = 259.5$$

Die Annahme, dass nur ein Atom Wasserstoff substituiert ist, wird gestützt durch die Bildung der Bromverbindung vom Schmp. 184° (aus Nitrodimethoxycumaran und p-Bromphenylhydrazin), die imbetreff Halogen gleiche prozentische Zusamensetzung besitzt.

Wäre bei der Substitution ein Molekül Brom in ein Molekül des Körpers 173° eingetreten, dann würde sich das Molekular-Gewicht verdoppeln, worüber eine Molekulargewichts-Bestimmung Aufschluss geben musste. Dieselbe wurde nach der Landsberger'schen Methode ausgeführt. Als Lösungsmittel wurde Alkohol gewählt; dessen Constante ist 11.5. Die Berechnung erfolgte nach der früher angegebenen Formel.

Substanz	Lösungsmittel	Siedepunkts-erhöhung	gef. Mol. Gew.
0.2176	14.948	0.07°	239
0.2268	19.6642	0.05°	265
0.2898	14.6922	0.09°	252
0.208	14.6258	0.06°	273

Da diese Bestimmungen die Annahme bestätigen, dass in der Halogensubstitutionsprodukten nur ein Atom Chlor bezw. Brom enthalten ist, liegt demzufolge das Molekular-Gewicht des Körpers 173° zwischen 250 und 260.

Zur weiteren Klärung wurde untersucht, ob die als Verdünnungsmittel angewandte Essigsäure in die Reaktion eingreife. Es wurde vorerst festgestellt, dass nach 1½-stündigem Kochen von Nitrodimethoxycumaran in Essigsäure ersteres unter Alkoholabspaltung in Nitromethoxycumaron übergegangen war. Natürlich entstand auch jener Körper von 173°, als Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung auf Nitromethoxycumaron einwirkte. Der Versuch, an stelle des Nitromethoxycumarons Nitrobromcumaron zu nehmen, lieferte ebenfalls den Körper von 173°. Bromwasserstoff konnte mittels Silbernitrat nachgewiesen werden. Weiterhin wurde constatiert, dass Essigsäure für den Verlauf der Reaktion unbedingt notwendig ist; ob sie aktiv oder passiv wirkt, blieb vorläufig dahingestellt. Weder in Alkohol- noch in Xylollösung, weder bei Wasserbadtemperatur noch über freier Flamme noch im Rohr bei 150° war die

gewünschte Einwirkung von Phenylhydrazin auf Nitrodimethoxycumaran bezw. Nitromethoxycumaron zu erzwingen.

Da ev. auch das sich bildende Acetylphenylhydrazin auf intermediär entstandenes Nitromethoxycumaron einwirken könnte, wurden beide in alkoholischer Lösung eine Stunde gekocht. Eine Umsetzung fand jedoch nicht statt.

Wie schon erwähnt, war es nicht möglich gewesen, neben dem Körper 173° das Hugo'sche Osazon zu bekommen. Ebenfalls war Phenylhydrazin, was schon von Hugo festgestellt wurde, bei weiterem Kochen in essigsaurer Lösung ohne Einwirkung auf die unbekannte Verbindung. Unter Weglassen des Verdünnungsmittels gelang es trotzdem eine Umsetzung zu erzielen; das Resultat war das Hugo'sche Osazon.

1 gr des Körpers 173° wurde mit 4 gr Phenylhydrazin übergossen und eine Stunde lang im Ölbade auf 125° erhitzt. Es entwickelte sich ein intensiver Geruch nach Blausäure und Ammoniak; letzteres wurde mittels Lakmuspapier nachgewiesen. An dem kälteren Teilen des Gefässes schlugen sich Wassertröpfchen an. Nach dem Erkalten wurde der Krystallkuchen zerrieben, mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen, mit kaltem Alkohol gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Gelbe, verfilzte Nädelchen Schmp. 205°—206°.

Das Osazon krystallisiert schlecht. In kochendem Alkohol schwer löslich, bleibt die Lösung nach dem Erkalten lange Zeit übersättigt. Eine heisse concen-

trierte Lösung erstarrt zu einem gallertartigen Brei, bestehend aus äusserst feinen Nädelchen.

Dasselbe Osazon entstand unter den gleichen Bedingungen aus Nitrodimethoxycumaran und aus Nitromethoxycumaron.

Analog bildete sich das Tolylosazon mit p-Tolylhydrazin. Es schmilzt bei 202' u. Zers.

Die angestellten Versuche ergaben folgendes Resultat:

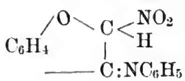
1.) Die 2-Stellung ist ersetzt, da sowohl das Äthyl- und das Methylacetal als auch Nitromethoxycumaron und selbst Nitrobromcumaron die gleiche Verbindung liefern.

2.) Die 1-Stellung ist wahrscheinlich intakt geblieben da sowohl aus dem Körper 173° als auch aus dem Acetal und aus Nitromethoxycumaron das gleiche Osazon entsteht.

3.) Das Molekular-Gewicht liegt zwischen 250 und 260.

4.) Die empirische Molekularformel ist $C_{14}H_{10}O_3N_2$ = einem Mol. Gew. von 254.17.

Diesen Ergebnissen würde vielleicht die Formel

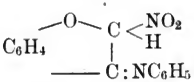


gerecht. Es wäre dies Nitrodimethoxycumaran, in dem die Acetalgruppe durch den Anilinrest ersetzt ist. Die Vermutung erwies sich als richtig und wurde durch folgenden Versuch bestätigt.

1 gr Nitrodimethoxycumaran wurde in der vierfach molekularen Menge (= 2 gr) Anilin gelöst

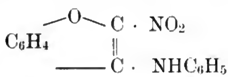
und eine Stunde im Ölbade auf 125° erhitzt. Die heisse rotbraune Flüssigkeit erstarrte beim Erkalten. Der Krystallkuchen wurde mit salzsäurehaltigem Wasser zerrieben und aus Alkohol umkrystallisiert. Lange, glänzende, gelbrote Nadeln Schmp. 173°. Eine Mischprobe mit den durch Phenylhydrazin erhaltenen Krystallen schmolz auch bei 173°. Nitromethoxycumaron und Anilin ergab das gleich Resultat. Auch erhielt Mielck später, der speziell die Einwirkung von Aminen auf Nitrobromcumaron untersucht, wie zu erwarten war aus Anilin und Nitrobromcumaron den gleichen Körper.

Für die Verbindung sind zwei Formeln möglich:



Nitroanilocumaran

und

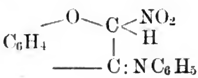


Nitroanilidocumaron

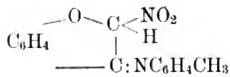
Letztere Formulierung wird wohl intermediär bei der Darstellung aus Nitromethoxycumaron und Nitrobromcumaron entstehen, dann jedoch unter Aufhebung der Doppelbindung und Wanderung des Imidwasserstoffs in erstere übergehn. Erstere Formel erklärt am besten die Löslichkeit in Alkalien und den Ersatz eines Wasserstoffatoms durch Halogen.

Im Laufe der Untersuchung sind folgende Verbindungen hergestellt worden:

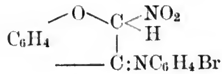
1.) Nitroanilocumaran 173°



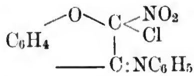
2.) Nitro-p-toluidocumaran
158°



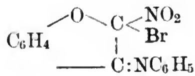
3.) Nitro-p-bromanilocumaran
184°



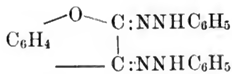
4.) Chlornitroanilocumaran
104°



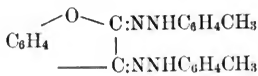
5.) Bromnitroanilocumaran
119°



6.) Cumaranphenylosazon
206°



7.) Cumaran-p-tolylosazon
202°

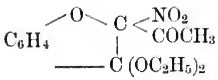


Die Aufklärung des Reaktionsverlaufes und des Endproduktes bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Nitrodimethoxycumaran in essigsaurer Lösung nahm geraume Zeit in Anspruch, da an eine Spaltung des Phenylhydrazins in Anilin und Ammoniak nicht gedacht wurde.

Denn wenn auch bekannt war, dass die α-Oxyketone und α-Oxyaldehyde durch Einwirkung von Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung in Osazone übergehen, wobei ein Molekül Phenylhydrazin durch den freiwerdenden Wasserstoff in Ammoniak und Anilin zerfällt, so überträgt sich doch die Reduktion von einem der Componenten auf den andern, was im

vorliegenden Falle ausgeschlossen ist. Es muss deshalb angenommen werden, dass die Essigsäure als Lösungsmittel die Selbstreduktion des Phenylhydrazins einleitet und unterstützt, wobei zwei Moleküle als Endprodukt bilden: Benzol, Stickstoff, Ammoniak und Anilin.

1-Nitro-1-acetyl-2-Diäthoxycumaran.



$C_{14}H_{17}O_6N$

Durch Reaktionen wurde festgestellt, dass das durch Kohlensäure in Freiheit gesetzte Umlagerungsprodukt von Nitrocumaron in alkoholischer Alkalilösung ein Nitrokörper ist, während in den Salzen, speziell für das Natriumsalz nachgewiesen, die aci-Form vorliegt. Mitbeweisend war der Eintritt der blauen Farbe beim Übergiessen des aci-Nitrodiäthoxycumaran-Natriums mit Acetylchlorid. Dabei machte sich eine enorme Reaktion bemerkbar, die fast bis zum Sieden der Mischung ging. Beim Erkalten schieden sich weisse Flocken ab, die nach der Zerstörung des Acetylchlorid-Überschusses durch Wasser bei 178° schmolzen. Zwecks Untersuchung des entstandenen Produktes wurde die Verbindung in grösserer Menge hergestellt.

1 gr. des Natriumsalzes des von Hugo dargestellten Äthylacetals wurde in 25 gr trocknem Benzol suspendiert und mit 0.29 gr (= mol. Menge) Acetylchlorid versetzt. Beim Umschwenken trat starke

Erwärmung ein, und die Flüssigkeit färbte sich tief blau. Nach ca. einer Viertelstunde war die Farbe über grün in gelb umgeschlagen, und aus der Lösung schieden sich neben einem sofort gebildeten weissen Pulver farblose Krystalle ab. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde das Gemisch noch eine halbe Stunde auf lebhaft siedendem Wasserbade erhitzt und heiss filtriert. Der weisse pulverige Filterrückstand ist Chlornatrium, durch Flammenfärbung und Silbernitrat charakterisiert. Aus obigem Filtrat wurde das Benzol auf dem Wasserbade verjagt, u. die conc. Lösung mit zwei Tropfen Acetylchlorid und viel Ligroïn versetzt, wobei sich farblose Krystalle abschieden. Aus Chloroform-Ligroïn farblose, grosse, derbe Prismen, aus heissem Alkohol farblose Blätter vom Schmp. 181°.

0.1606 Substanz gaben 0.3342 CO_2 und 0.0792 H_2O

berechnet:	56.92 % C	5.8 % H
gefunden:	56.75 % C	5,52 % H

0.2304 Substauz gaben 10.2 ccm N bei 20° u. 758 mm

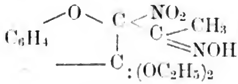
berechnet:	4.76 % N
gefunden:	5.14 % N

In den meisten Lösungsmitteln löslich, unlöslich in Ligroïn, Wasser und kalter Natronlauge.

Conc. Schwefelsäure wird durch die Verbindung nicht gefärbt.

Dass in diesem Körper der Acetylrest am Kohlenstoff steht und nicht esterartig gebunden ist, wurde durch die Darstellung des Oxims bewiesen.

1-Nitro-1-acetyloxim-2-Diäthoxycumaran.



$C_{14}H_{18}O_6N_2$

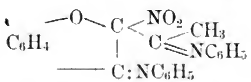
1 gr obiger Acetylverbindung wurde mit Wasser angeschlemmt und in einer Lösung von 0.7 gr salzsaurem Hydroxylamin (= 3 Mol.) und 0.8 gr Natriumhydroxyd (= 6 Mol.) in 50 ccm Wasser suspendiert. Unter Schütteln trat nach drei Stunden Lösung ein. Die Lösung färbte sich gelblich und roch nach Salicylsäuremethylester. Nach dem Filtrieren wurde mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, worauf sich bald weisse Kryställchen abschieden. Aus heissem Alkohol wurden feine, igelig-gruppierte, seidenglänzende Nädelchen erhalten vom Schmp. 234° u. Z.
0.1046 Substanz gaben 8 ccm N bei 19° und 762 mm

berechnet: 9.05 % N
gefunden: 8.96 % N

In allen organischen Lösungsmitteln, ausser Ligroïn, leicht löslich, ebenso in Natronlauge; unlöslich in Wasser.

Conc. Schwefelsäure löst ohne Färbung.

1-Nitro-1-acetylanilo-2-anilocumaran.



$C_{22}H_{17}O_3N_3$

Die Acetylverbindung ist schon in der Kälte in überschüssigem Anilin unter Erwärmen löslich. Die

Lösung wurde eine Stunde im Ölbade auf 125° erhitzt. Aus derselben stiegen Gasblasen auf, und an den kälteren Teilen des Gefässes schlugen sich Feuchtigkeitströpfchen an. Beim Erkalten erstarrte die Lösung. Zur Entfernung des überschüssigen Anilins wurde der Krystallkuchen mit verdünnter Salzsäure zerrieben, mit Wasser gewaschen und in heissem Alkohol gelöst. Lange, flache, farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 238° u. geringer Zers.

0.1554 Substanz gaben 0.4034 CO_2 und 0.0628 H_2O

berechnet: 71.11 % C 4.61 % H

gefunden: 70.8 % C 4.52 % H

0.1916 Substanz gaben 19.2 ccm N bei 19° u. 761 mm

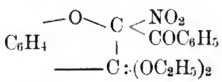
berechnet: 11.35 % N

gefunden: 11.73 % N

Ausser in Ligroïn in organischen Lösungsmitteln löslich, unlöslich in Wasser und Natronlauge.

Conc. Schwefelsäure wird nicht gefärbt.

1-Nitro-1-benzoyl-2-Diäthoxycumaran.



$C_{19}H_{19}O_6N$

Analog dem Acetylchlorid wirkt auch Benzoylchlorid auf das Natriumsalz des aci-Nitrodiäthoxycumarans ein, jedoch ist die Reaktion schwächer.

Eine Suspension von 1 gr des Natriumsalzes in 25 gr getrocknetem Benzol wurde mit 0.52 gr Benzoylchlorid (= mol. Menge) versetzt. Unter

schwacher Erwärmung trat Reaktion ein, wobei die anfänglich entstandene grasgrüne Farbe in ein tiefes Blau übergeht; nach längerem Stehen wird die Flüssigkeit wieder grün, schliesslich schmutziggelb. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde noch eine halbe Stunde auf lebhaft siedendem Wasserbade erhitzt, heiss filtriert, und das Filtrat auf dem Wasserbade eingeengt. Der Filterrückstand ist Chlornatrium. Das bis auf ein kleines Volum abgedampfte Filtrat wurde noch heiss mit Ligroïn vermischt, wobei weisse Krystalle abgeschieden wurden. Nach dem Waschen mit Ligroïn und wenig Äther wurden dieselben aus Chloroform-Ligroïn umkrystallisiert. Farblose, durchsichtige, derbe, prismatische Tafeln, Schmp. 134°.

0.1714 Substanz gaben 0.3992 CO_2 und 0.0754 H_2O

berechnet: 63.83 % C 5.36 % H

gefunden: 63.52 % C 4.92 % H

0.2088 Substanz gaben 7.6 ccm N bei 21° u. 762 mm

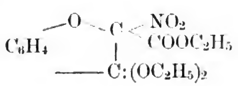
berechnet: 3.93 % N

gefunden: 4.24 % N

Leicht löslich in Chloroform und Benzol, weniger leicht in Äther, Alkohol, Eisessig, unlöslich in Ligroïn, Wasser und Natronlauge.

In conc. Schwefelsäure farblos löslich.

1-Nitro-2-Diäthoxyhydrocumarilsäureäthylester.



$C_{16}H_{19}O_7N$

1 gr aci-Nitrodiäthoxycumaran-Natrium wurde mit 25 gr trocknem Benzol angeschüttelt und mit 1 gr (= 2 Mol.) Chlorkohlensäureester versetzt. Eine Reaktion fand in der Kälte nicht statt. Erst beim Erhitzen traten die Farbenerscheinungen auf, in der gleichen Reihenfolge wie bei Einwirkung von Acetylchlorid und Benzoylchlorid. Erst grün, dann blau, dann wieder grün wurde die Flüssigkeit zuletzt schmutziggelb. Nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde vom abgeschiedenen Chlornatrium getrennt, und das Filtrat eingeengt. Auf Zusatz von Ligroïn blieb die Mischung klar; beim Reiben mit einem Glasstabe begann sich die Lösung zu trüben, und bald fiel das Produkt in farblosen Krystallen aus, die aus verdünntem Alkohol krystallisiert farblose, derbe Prismen bilden vom Schmp. 82°—83°.

0.1956 Substanz gaben 7.6 ccm N bei 21° u. 764 mm

berechnet: 4.32 % N

gefunden: 4.54 % N

In allen organischen Lösungsmitteln, ausser Ligroïn, leicht löslich, unlöslich in Wasser und Natronlauge.

Conc. Schwefelsäure wird nicht gefärbt.

Versuche zur Darstellung des Nitrocumaranons.

Nach den fruchtlosen Versuchen Hugo's, der das Nitrocumaranon aus Nitroäthoxycumaron darstellen wollte, hoffte ich durch Oxydation des Oximidocumaranons dahin zu gelangen. Alle Versuche, die in folgendem zusammengestellt sind, zeitigten jedoch ein negatives Resultat.

Angewandt wurde jedesmal 1 gr Oximidocumaranon.

Lösungsmittel	Oxydationsmittel	Temperatur u. Dauer der Einwirkung.
1.) 10 gr 20% Natronlauge	0.65 gr MnO_4K	kalt, 24 Stunden
2.) 10 gr H_2O + 0.5 gr NaOH	0.65 gr „	„ „ „
3.) 10 gr H_2O	1.0 gr „	„ 48 „
4.) 10 ccm CH_3COOH	0.65 gr „	„ 24 „
5.) 10 ccm H_2O + 2 gr NaOH	4.0 gr $Fe(CN)_6K_3$	„ 8 Tage
6.) 10 ccm H_2O + 2 gr NaOH	2.0 gr „	„ „
7.) 20 ccm CH_3COOH + 10 ccm H_2O	0.41 gr CrO_3	„ 3 „
8.) 15 ccm CH_3COOH + 5 H_2O	0.82 gr „	40°, 3 Stunden
9.) 15 gr 10% Natronlauge.	40 gr ClONa lösung aus 40 gr 10% Lauge + berechnetes Chlor	kalt, 24 Stunden
10.) „	20 gr ClONa lösung	„ „ „
11.) 50 ccm H_2O	1.5 gr $S_2O_8K_2$ + 1.75 gr SO_4H_2 conc. mit CO_3K_2 neutralisiert	90°, ½ Stunde
12.) „	„	kalt, 6 Stunden geschüttelt
13.) 15 ccm 10% NH_3	5 ccm 30% H_2O_2	kalt, 5 Stunden
14.) 15 ccm CH_3COOH	„	60°, 2 Stunden

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Stoermer ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Stoermer für die liebenswürdige Unterstützung zu danken, die er mir bei Ausführung der Arbeit gewährte. Desgleichen danke ich Herrn Prof. Dr. Michaelis für das freundliche Interesse, das er meiner Arbeit jederzeit entgegenbrachte.

Lebenslauf.

Ich, Philipp Josef Halberkann, kath. Conf., bin geboren am 17. Januar 1880 zu Xanten a. Rh. als Sohn des verstorbenen Gerichtsvollziehers Johann Eberhard Halberkann und dessen Ehefrau Anna geb. Thomassen. In Köln besuchte ich die Elementarschule, darnach das Gymnasium an Aposteln und verliess diese Anstalt mit dem Zeugnis für Obersekunda im Herbst 1896. Ich widmete mich dem Apothekerberufe. Nach je dreijähriger Lehr- und Gehülfenzeit studierte ich in Bonn, bestand im W. S. 1904/05 das Staatsexamen und Ende desselben Semesters die Verbandsprüfung für Chemiker. Seit dem S. S. 1905 lag ich weiteren Studien an hiesiger Universität ob, bestand im S. S. 1907 die Hauptprüfung für Nahrungsmittelchemiker und war im W. S. 1907/08 Assistent am Institut für Pharmakologie und physiol. Chemie der Unversität Rostock. Am 20. Dezember 1907 promovierte ich mit Chemie als Hauptfach, mit Botanik und Zoologie als Nebenfächern.